

Über eine neue Darstellungsweise
für langkettige aliphatische
Dicarbonsäuren

von

Günter Heinz

aus Prag

Über eine neue Darstellungsweise
für langkettige aliphatische Dicarbonsäuren



Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

G ü n t e r H e i n z

aus Prag

1959

Druck: Omnia-Drucke Hans Müller KG, Nürnberg, 1959

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1950

Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. Fleischmann

Berichterstatter: Privatdozent Dr. E. Buchta

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1957 bis Februar 1959 im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen ausgeführt.

Herrn Privatdozent Dr. E. Buchta möchte ich für viele wertvolle Hinweise und Anregungen herzlichst danken.

Inhaltsverzeichnis

<u>Theoretischer Teil</u>	Seite
Einleitung.....	1
Mechanismus der Michael-Addition.....	2/3
Korksäure.....	5
α -Methyl-korksäure.....	6
α -Benzyl-korksäure.....	6
ξ -[Indanon-(1)-yl-(2)]-capronsäure.....	7
1-Benzyl-cycloheptanon-(2), 1-Benzyl-cycloheptanol-(2), 1-Benzyl-cyclohepten-(1).....	8
α -Phenyl-korksäure.....	9
Octen-(7)-on-(3)-tricarbonsäure-(1,6,8).....	10
6-Amino-hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6)-Hydrochlorid.....	11
[3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(2)]-essigsäure.....	11/12
α -Methyl- β -keto-adipinsäure-methyl-äthylester.....	13
[4-Methyl-2-carboxymethyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(3)]-propion- säure und [4-Methyl-2-carboxymethyl- Δ^1 -cyclohexenon-(3)-yl-(1)]- -propionsäure.....	14
α -Methyl-azelainsäure.....	15
Vinyl-(δ -carbomethoxy-butyl)-keton.....	16
α -Äthyl-sebacinsäure.....	17
Pimelinsäure.....	17/18
Vinyl-(ξ -carbomethoxy-pentyl)-keton.....	18
α -Methyl-nonan-dicarbonsäure-(1,9).....	19
Vinyl-(ζ -carbomethoxy-hexyl)-keton.....	20
α -Methyl-decan-dicarbonsäure-(1,10).....	21
α -Benzyl-decan-dicarbonsäure-(1,10).....	21

Experimenteller Teil

Seite

1,6,6-Tricarbomethoxy-hexanon-(3).....	22
Hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6).....	23
Korksäure.....	24
α -Methyl-korksäure.....	25
1,6,6-Tricarbomethoxy-6-benzyl-hexanon-(3).....	26
6-Benzyl-hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6).....	27
α -Benzyl-korksäure.....	28
ϵ -[Indanon-(1)-yl-(2)] -capronsäure.....	29
2,4-Dinitro-phenylhydrazon des ϵ -[Indanon-(1)-yl-(2)] -capron- säuremethylesters.....	30
1-Benzyl-cycloheptanon-(2).....	31
2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 1-Benzyl-cycloheptanon-(2)...	32
1-Benzyl-cycloheptanol-(2).....	33
1-Benzyl-cyclohepten-(1).....	33
1,6,6-Tricarbomethoxy-6-phenyl-hexanon-(3).....	34
6-Phenyl-hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6).....	35
α -Phenyl-korksäure.....	35
6,8-Dicarbäthoxy-1-carbomethoxy-octen-(7)-on-(3).....	36
Octen-7-on-(3)-tricarbonsäure-(1,6,8).....	37
1,6,6-Tricarbomethoxy-6-acetamino-hexanon-(3).....	37
6-Amino-hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6)-Hydrochlorid.....	38
1-Carbomethoxy-6-carbäthoxy-octan-dion-(3,7).....	39
[3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(2)] -essigsäure.....	40
2,4-Dinitro-phenylhydrazon der [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)- -yl-(2)] -essigsäure.....	41
α -Methyl- β -keto-adipinsäure-methyl-äthylester.....	41
1,9-Dicarbomethoxy-6-carbäthoxy-6-methyl-nonan-dion-(3,7)...	42

Gemisch der [4-Methyl-2-carboxymethyl- Δ^2 -cyclohexanon-(1)-yl-(3)] -propionsäure und [4-Methyl-2-carboxymethyl- Δ^1 -cyclohexanon-(3)-yl-(1)] -propionsäure.....	43
1,7-Dicarbomethoxy-7-carbäthoxy-7-methyl-heptanon-(4).....	44
7-Methyl-heptanon-(4)-dicarbonsäure-(1,7).....	45
α -Methyl-azelainsäure.....	46
7-Chlor-1-carbomethoxy-heptanon-(5).....	47
Vinyl-(δ -carbomethoxy-butyl)-keton.....	48
1,8,8-Tricarbomethoxy-8-äthyl-octanon-(5).....	49
8-Äthyl-octanon-(5)-dicarbonsäure-(1,8).....	50
Pimelinsäure.....	51
8-Chlor-1-carbomethoxy-octanon-(6).....	52
Vinyl-(ϵ -carbomethoxy-pentyl)-keton.....	53
9,9-Dicarbäthoxy-1-carbomethoxy-9-methyl-nonanon-(6).....	54
9-Methyl-nonanon-(6)-dicarbonsäure-(1,9).....	55
α -Methyl-nonan-dicarbonsäure-(1,9).....	56
9-Chlor-1-carbomethoxy-nonanon-(7).....	57
Vinyl-(ζ -carbomethoxy-hexyl)-keton.....	58
1,10,10-Tricarbomethoxy-10-methyl-decanon-(7).....	58/59
10-Methyl-decanon-(7)-dicarbonsäure-(1,10).....	59
α -Methyl-decan-dicarbonsäure-(1,10).....	60
1,10,10-Tricarbomethoxy-10-benzyl-decanon-(7).....	61
10-Benzyl-decanon-(7)-dicarbonsäure-(1,10).....	62
α -Benzyl-decan-dicarbonsäure-(1,10).....	63

Theoretischer Teil

Über Methoden zur Gewinnung langkettiger aliphatischer Dicarbonsäuren ist in zahlreichen Arbeiten berichtet worden. In früheren Jahren wurde vielfach die Crum-Brown-Walker-Reaktion¹⁾ angewandt. Sie besteht in der elektrolytischen Verknüpfung zweier Moleküle des Halbestersalzes einer niederen Dicarbonsäure unter Kohlendioxyd-Abspaltung. A.T. B l o m q u i s t und Mitarbb.²⁾ haben neuerdings Halbesterchloride niederer Dicarbonsäuren mit Triäthylamin in Äther behandelt und erhielten dann über ein dimeres Ketenprodukt durch Hydrolyse und Reduktion α,ω -Dicarbonsäuren. 1952 konnten H. S t e t t e r und Mitarbb.³⁾ ausgehend vom Cyclohexandion-(1,3) nach Alkylierung, anschließender Säurespaltung und Reduktion zu höheren aliphatischen Dicarbonsäuren gelangen.

Die von L. C l a i s e n ⁴⁾ gefundene und von A. M i c h a e l ⁵⁾ aufgeklärte Reaktion der Addition von Verbindungen mit reaktionsfähigen, aciden Methylengruppen, wie Malonsäure-ester oder 1,3-Diketone, an α,β -ungesättigte Carbonylver-

1) Helv.chim.Acta 11,1174 [1928].

2) J.Amer.chem.Soc. 74,4203 [1952].

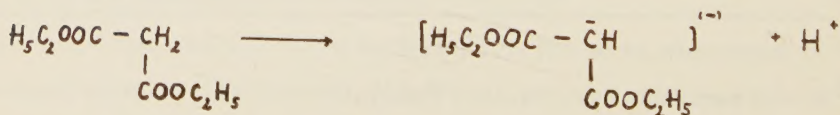
3) Chem.Ber. 85,61 [1952].

4) Liebigs Ann.Chem. 218,161 [1883].

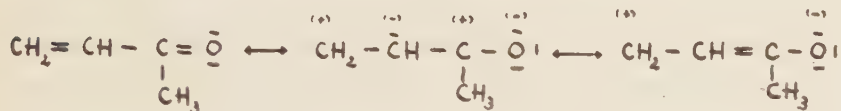
5) J.prakt.Chem. 35,349 [1887].

bindungen wird seit langer Zeit in der synthetischen organischen Chemie benützt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Michael-Addition wird durch zwei Effekte besonders bestimmt, der Protonenbeweglichkeit und der Elektromerie. Je leichter ein Proton der aktiven Methylengruppe abgespalten wird, je höher also die CH-Acidität ist, um so leichter wird die Addition eintreten. Andererseits wird die α, β -ständige Doppelbindung um so leichter polarisiert und damit additionsfähig werden, je größer der elektromere Effekt der Carboxylgruppe ist. Demnach wird Cyanessigester eine größere Reaktionsbereitschaft zeigen als Malonester oder Acetessigester und Methyl-vinyl-keton eine höhere Elektromeriefähigkeit besitzen als Acrylsäure.

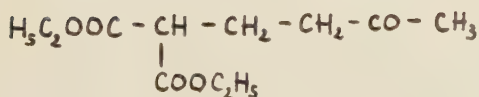
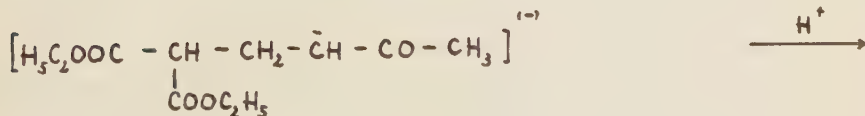
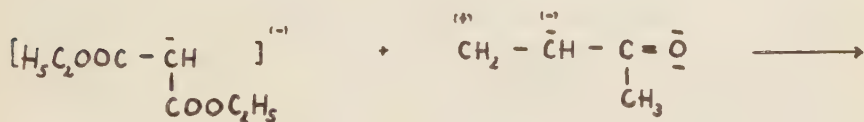
Zur Erläuterung des Mechanismus sei das Beispiel der Addition des Malonsäure-diäthylesters an Methyl-vinyl-keton erwähnt. Die Michael-Addition wird durch geringe Mengen Alkali oder andere basische Stoffe wie Piperidin, Diäthylamin katalysiert, die zuerst ein Proton der Methylengruppe des Malonsäure-diäthylesters binden unter Bildung des Carbeniat-Anions:



Im anderen Fall begünstigt das Alkali beim Methyl-vinylketon die Ausbildung polarisierter Grenzzustände:



Nun tritt dadurch Addition ein, daß das freie Elektronenpaar des Carbeniat-Anions an der Oktettlücke der polarisierten Grenzform des Methyl-vinyl-ketons anteilig wird und das anionische Addukt bildet, welches dann das vom Alkali zunächst gebundene Proton an das freie Elektronenpaar anlagert und den basischen Katalysator wieder wirksam macht.

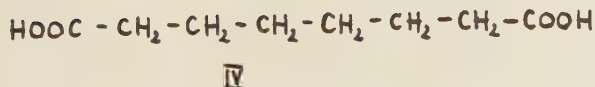
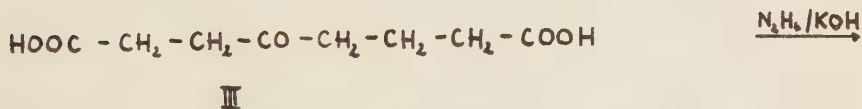
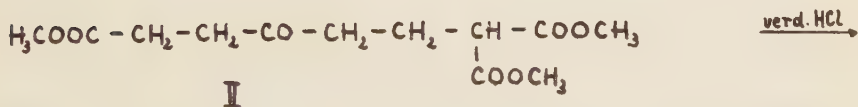
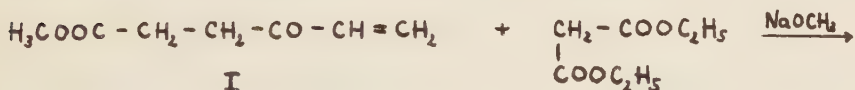


Jedes solche Michael-Addukt wird daher die Stabilität besitzen, welche der Stärke der CH-Acidität und des elektromeren Effekts entspricht. Wesentlich erscheint aber die Tatsache, daß die Michael-Addition eine Gleichgewichtsreaktion darstellt und zum Teil schon bei Raumtemperatur abläuft.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, das Vinyl-(3-carbomethoxy-äthyl)-keton(I) und höhere-Homologe wie XXXI,XXXVI, XLIII und XLVIII an Malonester und seine mono-substituierten Derivate zu addieren und die Addukte in langkettige aliphatische Dicarbonsäuren zu verwandeln. Das Keton I wurde von E. B u c h t a und W. B a y e r ⁶⁾ aus dem durch Kondensation von Bernsteinsäure-methylester-chlorid und Äthylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid gebildeten 1-Chlor-5-carbomethoxy-pentan-3-on durch Abspaltung von HCl mit Hilfe von Triäthylamin in guter Ausbeute dargestellt. Unter Zusatz von 1/100 Mol Natriummethylat als Katalysator wurde die Addition an die Malonester in einem Gemisch von absol. Methanol und absol. Benzol bei Raumtemperatur durchgeführt. Die rote Färbung der Reaktionslösung - das Charakteristikum der meisten von uns durchgeführten Additionen - und der leichte Temperaturanstieg ließen den Ablauf der Reaktion erkennen.

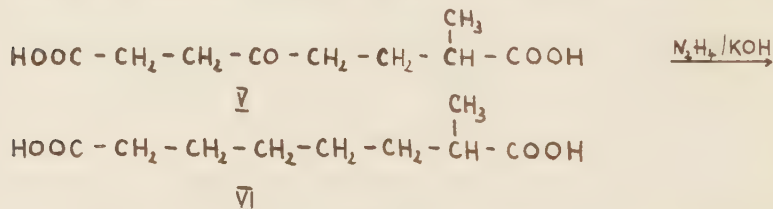
6) Diplomarb. W.Bayer, Universität Erlangen 1956.

Das aus Malonsäure-diäthylester und I entstandene Addukt stellt das 1,6,6-Tricarbomethoxy-hexanon-(3)(II) dar, welches sich im Laufe der Reaktion durch Alkoholyse - eine bei der Bildung der weiteren Additionsprodukte meist auftretende Erscheinung - gebildet hatte. II wurde mit verd. Salzsäure zur Hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6)(III) verseift und decarboxyliert. Die Reduktion zur Korksäure (IV) wurde nach einer von G. L o c k ⁷⁾ abgeänderten Wolff-Kishner Methode durchgeführt und IV in guter Ausbeute erhalten.

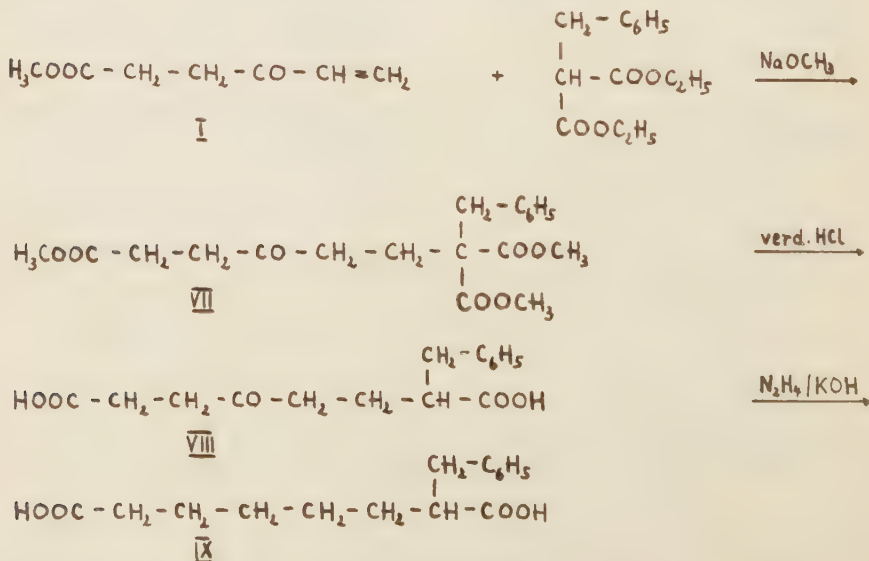


7) Österr.Chemiker-Ztg.51,77 [1950]; Mh.Chem.85,802 [1954].

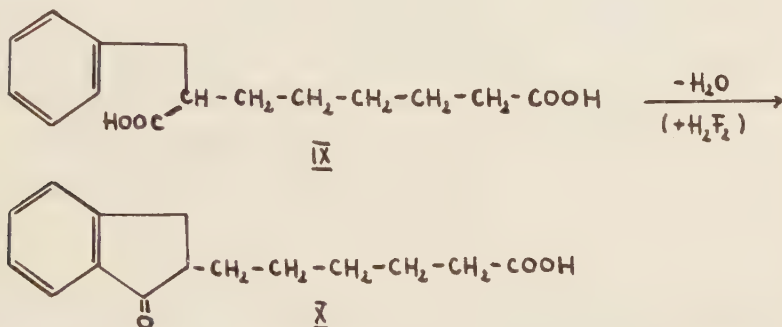
Die von E. B u c h t a und W. B a y e r dargestellte 6-Methylhexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6)⁸⁾ (V) wurde ebenfalls nach dieser Methode zur α -Methyl-korksäure (VI) reduziert.



Auf die gleiche Weise wurden die Addukte aus substituierten Malonsäure-diäthylestern und I gewonnen. Die Addition von Benzyl-malonsäure-diäthylester an I ergab das 1,6,6-Tricarbo-methoxy-6-benzyl-hexanon-(3)(VII), das mit verd. Salzsäure in die 6-Benzyl-hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6)(VIII) übergeführt und anschließend zur α -Benzyl-korksäure(IX) reduziert wurde.



Es lag nahe, die α -Benzyl-korksäure(IX) für einen Indanon-Ringschluß zu verwenden. Mit wasserfreier Flussäure entstand in einer Ausbeute von 64 % die ϵ -[Indanon-(1)-yl-(2)]-capronsäure(X).

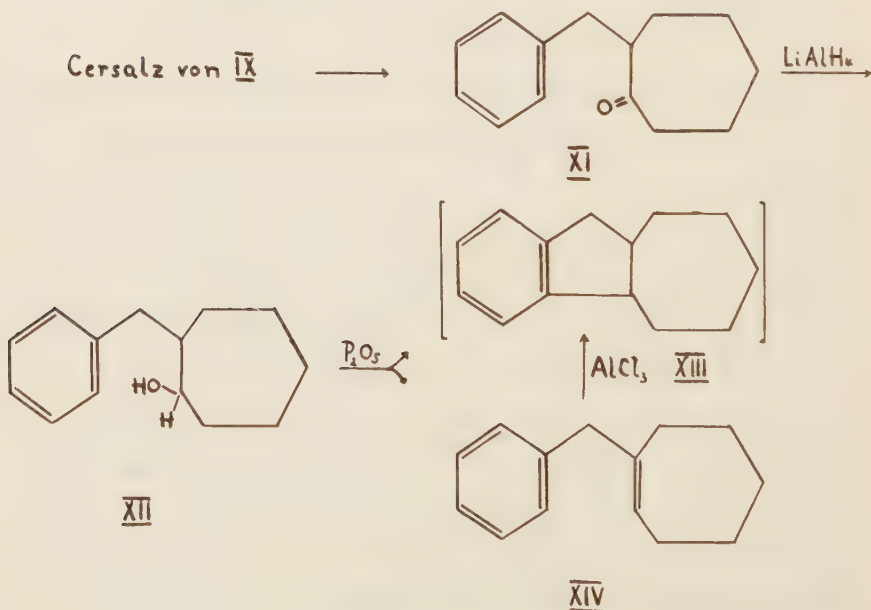


Andererseits liess ein Blick auf die α -Benzyl-korksäure(IX) erkennen, daß auch ein Ringschluß zu einem Siebenring möglich war. L.R u z i c k a und Mitarbb.⁹⁾ und Pl.A.P l a t t n e r und Mitarbb.¹⁰⁾ haben sich in eingehenden Arbeiten mit der Bildung von höheren cyclischen Ketonen aus Salzen langkettiger aliphatischer Dicarbonsäuren befasst. Neuerdings erwiesen sich bei Arbeiten von Pl.A.Plattner Cersalze als besonders vorteilhaft, da die Ausbeuten an cyclischem Keton weitaus höher lagen als bei den bisher verwendeten Salzen. IX wurde mit $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ins Cersalz überführt und dann im Wasserstrahlvakuum bei 340-360° zersetzt. Durch Fraktionierung der übergegangenen Flüssigkeit wurde das 1-Benzyl-cycloheptanon-(2)(XI) in einer Ausbeute von 55 % erhalten, von dem

9) Helv.chim.Acta 9,249 [1926] .

10) Helv.chim.Acta 29,1432 [1946] .

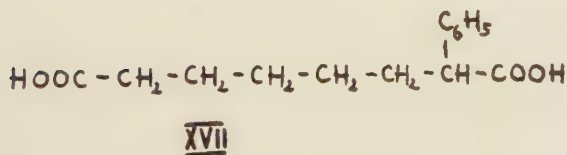
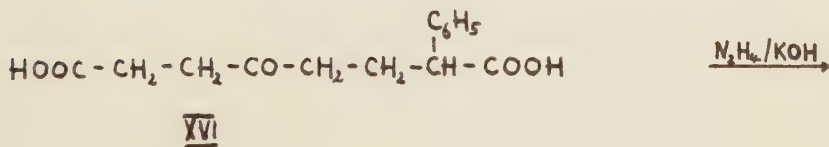
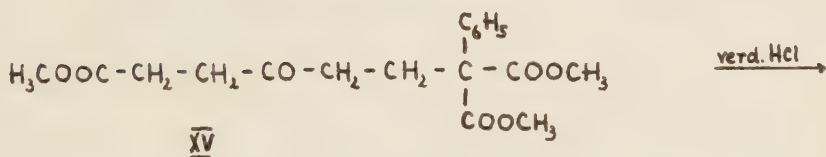
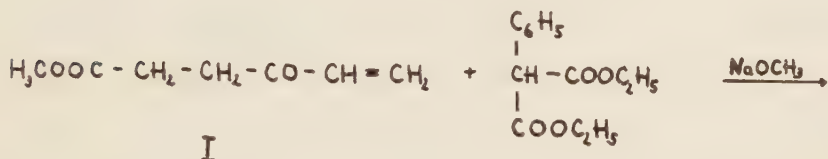
aus das 1,2-Benzazulen zugänglich sein sollte. Der direkte Ringschluß mit wasserfreiem Aluminiumchlorid verlief ohne Erfolg, so daß wir zunächst XI mit Lithiumaluminiumhydrid zum 1-Benzyl-cycloheptanol-(2)(XII) reduzierten und dann mit Phosphorpentoxyd¹¹⁾ die Wasserabspaltung zum 3,4,5,6,7,8,2,10-Octahydro-1,2-benzazulen(XIII) versuchten. Hierbei entstand jedoch statt der erwarteten Verbindung das 1-Benzyl-cyclohepten-(1)(XIV)¹²⁾, das wieder zurückgewonnen wurde, als es mit wasserfreiem Aluminiumchlorid behandelt wurde.



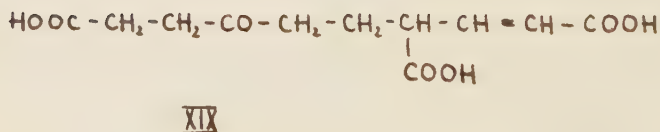
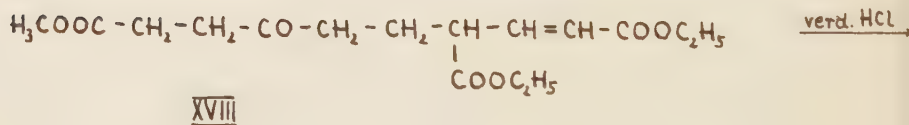
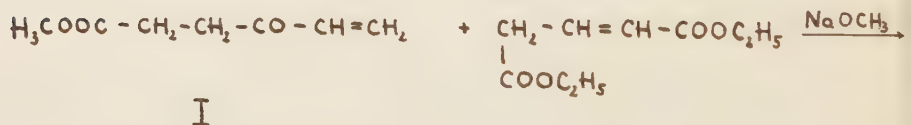
11) J.W.Cook u. C.L.Hewett, J.chem.Soc. [London] 1937, 1098.

12) N.V.Elegina u. N.D.Zelinski, Compt.rend.acad.sci.U.R.S.S.

Die α -Phenyl-korksäure(XVII) konnte erhalten werden, nachdem man durch Michael-Addition des Phenyl-malonsäure-diäthylesters an I zunächst zum 1,6,6-Tricarbomethoxy-6-phenyl-hexanon-(3)(XV) gelangte, das sich wegen Zersetzung im Hochvakuum nicht destillieren ließ, und daher als Rohprodukt mit verd. Salzsäure in die 6-Phenyl-hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6)(XVI) übergeführt und anschließend der Reduktion zur α -Phenyl-korksäure(XVII) unterworfen wurde.



Bei der Anlagerung anderer Verbindungen mit acidem Wasserstoff wie z.B. Glutaconsäure-diäthylester¹³⁾ an I entstand das 6,8-Dicarbäthoxy-1-carbomethoxy-octen-(7)-on-(3)(XVIII), dessen Verseifung die Octen-(7)-on-(3)-tricarbonsäure-(1,6,8)(XIX) lieferte. Die Reduktion dieser Ketosäure nach G.Lock gelang nicht, da in der Ätzkali-Schmelze¹⁴⁾ Zersetzung eintrat. Ebenso hatten wir mit der Clemmensen-Martin-Reduktion keinen Erfolg.



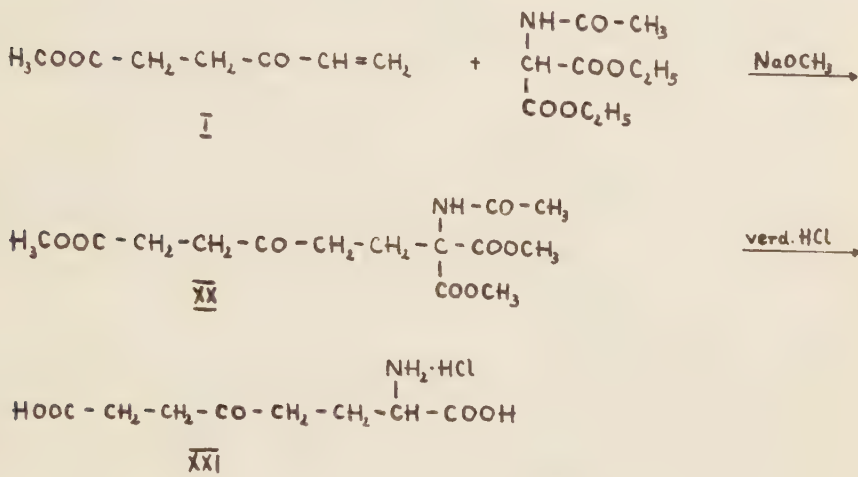
Ähnlich bildete sich bei der Addition von Acetamino-malonsäure-diäthylester¹⁵⁾ an I das 1,6,8-Tricarbomethoxy-6-acet-

13) Darstellung nach H.Stetter u. Mitarbb., Chem.Ber. 89, 1922 [1956].

14) E.Buchner, Ber.dtsch.chem.Ges. 27, 881 [1894].

15) Ch.Simons, J.chem.Soc. [London] 1950, 2392.

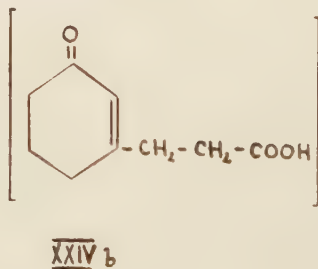
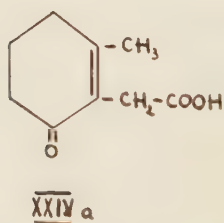
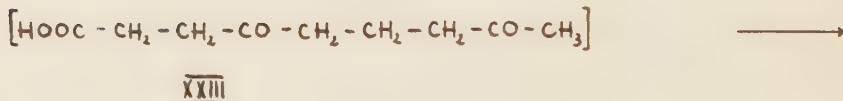
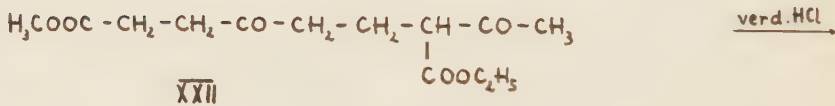
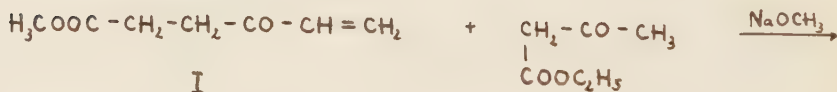
amino-hexanon-(3)(XX), das durch Behandeln mit verd. Salzsäure in das Hydrochlorid der 6-Amino-hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6)(XXI) übergeführt wurde.



Ausserdem wurde Acetessigester auf übliche Weise an I addiert. Die Verseifung und Decarboxylierung des gebildeten 1-Carbo-methoxy-6-carbäthoxy-octan-dions-(3,7)(XXII) ergab nicht die gewünschte Octan-dion-(3,7)-carbonsäure-(1)(XXIII), da unter den Reaktionsbedingungen die Carbonylgruppen in 3 und 7 Stellung eine Cyclisierung nach zwei Richtungen ermöglichen. Es bildet sich entweder die von E. B u c h t a und W. U n g e - m a c h ¹⁶⁾ durch Kondensation von Bromessigsäure-äthylester mit dem Hagemann-Ester und anschliessender Verseifung dargestellte [3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(2)] -essigsäure(XXIVa)

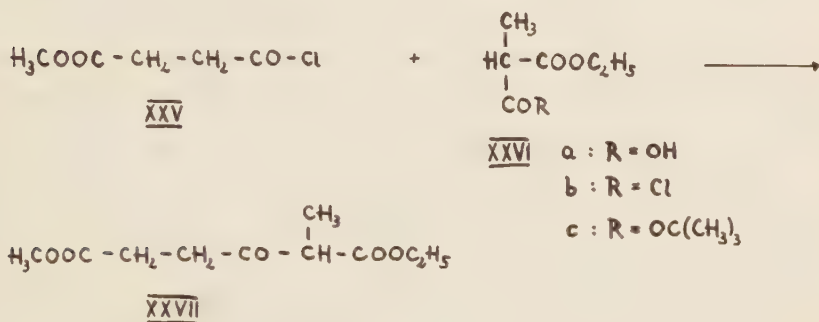
16) Chem. Ber. 90, 1552 [1957].

vom Schmp. 113-114° oder die [Cyclohexen-(1)-on-(3)-yl-(1)] - propionsäure (XXIVb). Die erhaltene Ketosäure erwies sich als die Säure XXIVa.



Zu einer ähnlichen Addition wie Acetessigester wurde der α -Methyl- β -keto-adipinsäure-methyl-äthylester (XXVII) verwendet. Zur Darstellung von XXVII gingen wir vom Methyl-malon-

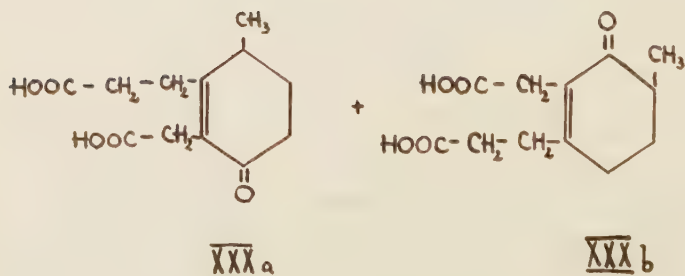
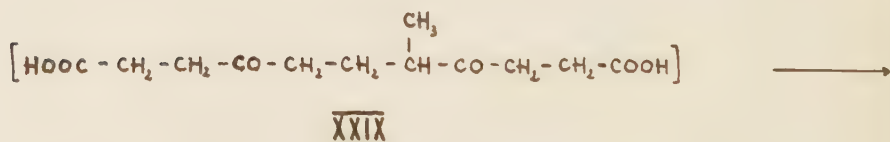
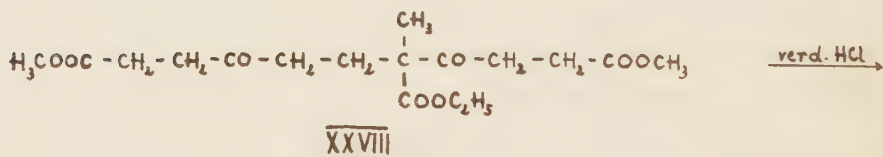
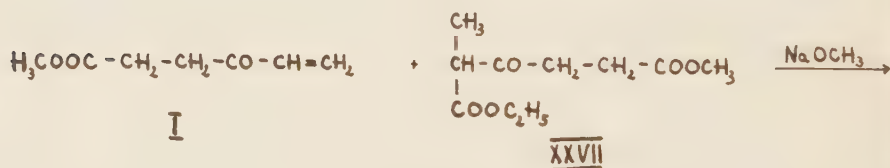
säure-diäthylester aus, der zunächst über den Monoester XXVIa mit Thionylchlorid in das Methyl-malonsäure-äthylesterchlorid(XXVIb) übergeführt wurde und dann mit absol. t-Butanol den Methyl-malonsäure-t-butyl-äthylester¹⁷⁾(XXVIc) lieferte, dessen Natriumsalz mit Bernsteinsäure-methylester-chlorid(XXV) unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Isobuten zu XXVII kondensiert wurde.



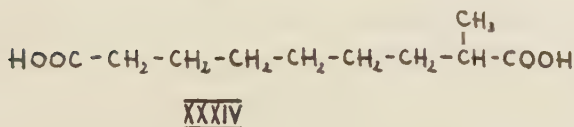
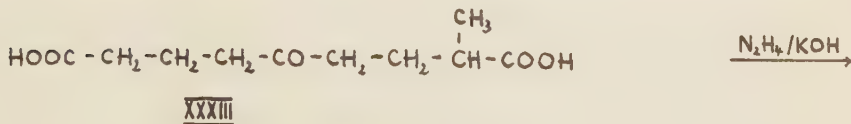
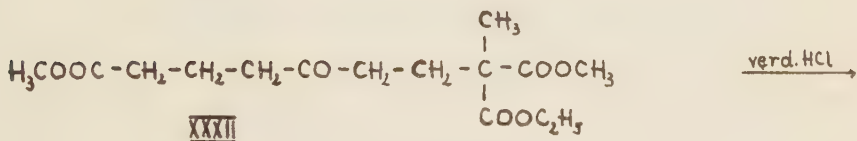
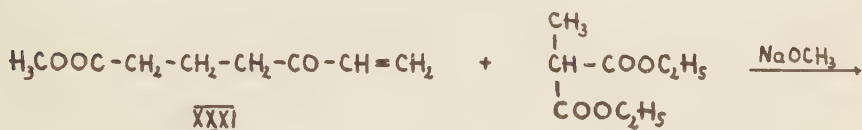
XXVII wurde auf übliche Weise an I addiert und das 1,9-Dicarbomethoxy-6-carbäthoxy-6-methyl-nonan-dion-(3,7)(XXVIII) erhalten. Auch in diesem Fall ergab die Verseifung und Decarboxylierung nicht die erwartete 6-Methyl-nonan-dion-(3,7)-dicarbonsäure-(1,9)(XXIX), da ebenso wie bei XXIII theoretisch zwei Ringschlussmöglichkeiten bestehen. Durch Umkristallisieren des nach der Verseifung erhaltenen Produktes aus Essigester erhielten wir eine Dicarbonsäure, die von 168-175°

17) H.Aebli u.C.A.Grob, Helv.chim.Acta 40,2185 [1957] .

schmilzt. Es ist daher anzunehmen, dass es sich hierbei um ein Gemisch aus [4-Methyl-2-carboxymethyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(3)]-propionsäure (XXXa) und [4-Methyl-2-carboxymethyl- Δ^1 -cyclohexenon-(3)-yl-(1)]-propionsäure (XXXb) handelt.



Um zur nächst höheren α -substituierten Dicarbonsäure zu kommen, wurde an das Vinyl-(γ -carbomethoxy-propyl)-keton¹⁸⁾ (XXXI) Methyl-malonsäure-diäthylester addiert. Bei der Adduktbildung trat im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Keto-tricarbonsäureestern nur teilweise Alkoholyse ein. Nach den Analysenwerten liegt das 1,7-Dicarbomethoxy-7-carbäthoxy-7-methyl-heptanon-(4) (XXXII) vor. Die weitere Verarbeitung geschah wie üblich, wobei über die 7-Methyl-heptanon-(4)-dicarbonsäure-(1,7) (XXXIII) die α -Methyl-azelainsäure (XXXIV) gewonnen wurde.



18) Vgl. Dissertat. W. Bayer, Universität Erlangen 1958 .

Das Vinyl-(δ -carbomethoxy-butyl)-keton(XXXVI) wurde aus dem durch Kondensation von Adipinsäure-methylester-chlorid¹⁹⁾ und Äthylen in Gegenwart von Aluminiumchlorid gebildeten rohen 7-Chlor-1-carbomethoxy-heptan-on-(5)(XXXV) durch Abspaltung von HCl mit Hilfe von Triäthylamin dargestellt.



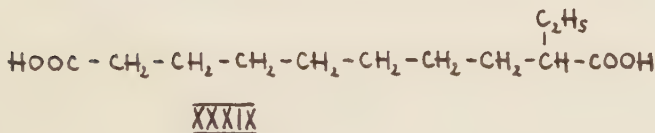
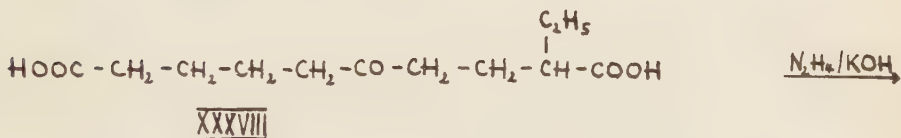
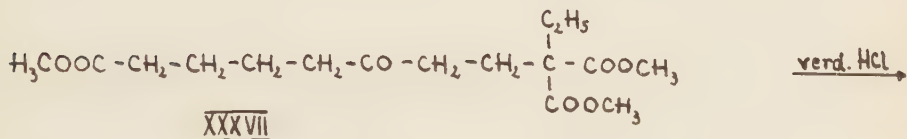
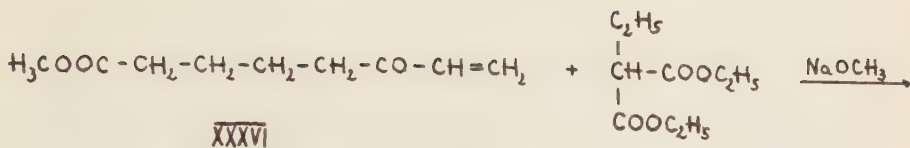
XXXV



XXXVI

Um durch gleichen Aufbau zu α -substituierten Sebacinsäuren zu kommen, wurde aus XXXVI mit Äthyl-malonsäure-diäthylester auf übliche Weise das 1,8,8-Tricarbomethoxy-8-äthyl-octanon-(5) (XXXVII) gebildet, welches in die 8-Äthyl-octanon-(5)-dicarbon-säure-(1,8)(XXXVIII) übergeführt wurde, die bei der Reduktion α -Äthyl-sebacinsäure (XXXIX) lieferte.

19) G.T.Morgan u.E.Walton, J.chem.Soc. [London] 1933, 91.

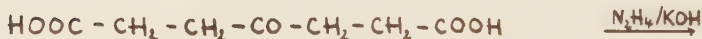


Die zur Darstellung des Vinyl-(ε-carbomethoxy-pentyl)-ketons (XLIII) erforderliche Pimelinsäure(XLI) konnte durch Reduktion mit Hydrazinhydrat und Ätzkali aus der Pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1,5)(XL)²⁰⁾ erhalten werden. Durch Kondensation des Pimelinsäure-methylester-chlorids²¹⁾ mit Äthylen in Gegenwart

20) W.Reppe, Liebigs Ann.Chem.596,158 [1955].

21) C.T.Morgan u.E.Walton, J.chem.Soc. [London] 1935, 290 .

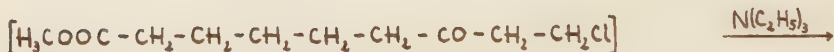
von Aluminiumchlorid gelangten wir zum rohen 8-Chlor-1-carbomethoxy-octanon-(6)(XLII), das wiederum mit Triäthylamin in das gewünschte Vinylketon XLIII übergeführt wurde.



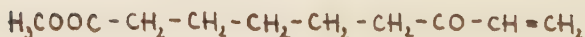
XL



XL I



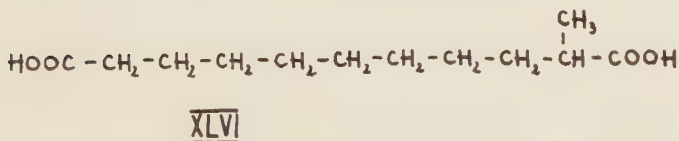
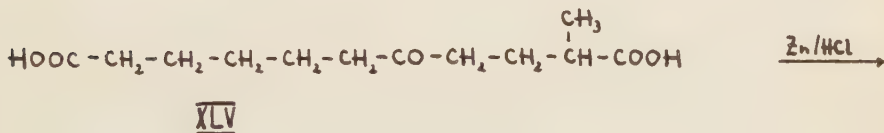
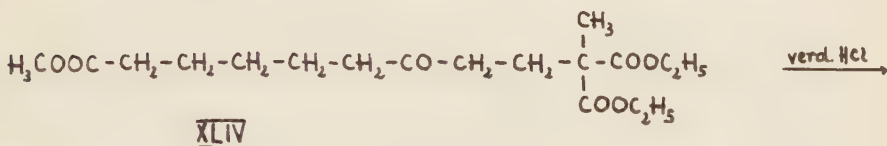
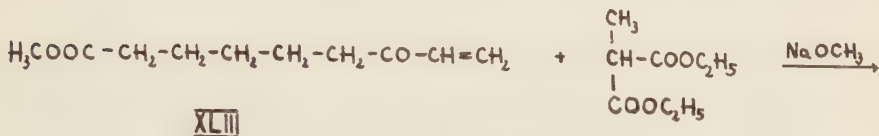
XLII



XLIII

Durch Addition von Methyl-malonsäure-diäthylester an XLIII entstand das 9,9-Dicarbäthoxy-1-carbomethoxy-9-methyl-nonanon-(6) (XLIV), wobei bei der Adduktbildung keine Alkoholyse eintrat. Die durch Verseifung mit verd. Salzsäure unter gleichzeitiger Decarboxylierung entstandene 9-Methyl-nonanon-(6)-dicarbon-

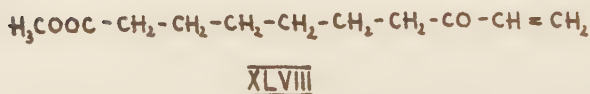
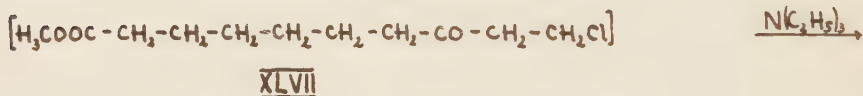
säure-(1,9)(XLV) konnte nicht nach der bisher angewandten Lock'schen Methode reduziert werden. Jedoch durch Clemmensen-Martin-Reduktion erhielten wir die gewünschte α -Methyl-nonan-dicarbonsäure-(1,9)(XLVI).



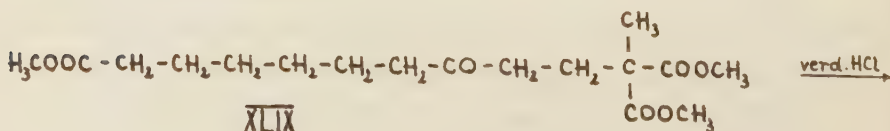
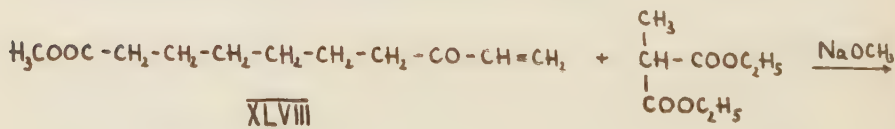
Das Korksäure-methylester-chlorid²²⁾ wurde verwendet um analog XXXVI mit Äthylen und Aluminiumchlorid über das rohe 9-Chlor-1-carbomethoxy-nonanon-(7)(XLVII) durch Abspaltung von HCl zum Vinyl-(4-carbomethoxy-hexyl)-keton(XLVIII) zu gelangen. Trotz mehrmaliger Destillation der Vinylketone XXXVI,

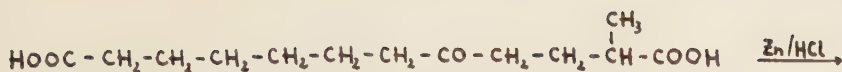
22) G.T.Morgan u.E.Walton, J.chem.Soc.[London] 1935, 290 .

XLIII und XLVIII differierten die CH-Werte um 0,9 - 1,5 %, jedoch konnten die Addukte XXXVIII, XLIV und XLIX bzw. LII erhalten werden.

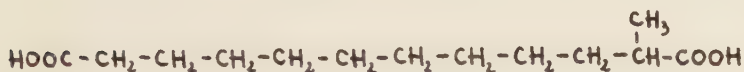


Zur nächst höheren α -substituierten Dicarbonsäure kamen wir z.B. durch Anlagerung des Methyl-malonsäure-diäthylesters an XLVIII unter den üblichen Bedingungen. Aus dem 1,10,10-Tricarbo-methoxy-10-methyl-decanon-(7)-dicarbonsäure-(1,10)(XLIX) wurde mit verd. HCl die 10-Methyl-decanon-(7)-dicarbonsäure-(1,10)(L) erhalten, die nach Clemmensen-Martin in die α -Methyl-decanon-dicarbonsäure-(1,10)(LI) übergeführt wurde.



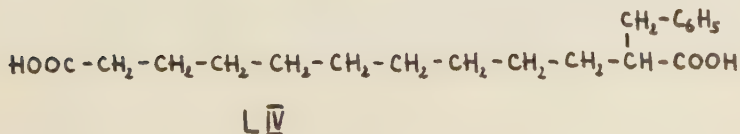
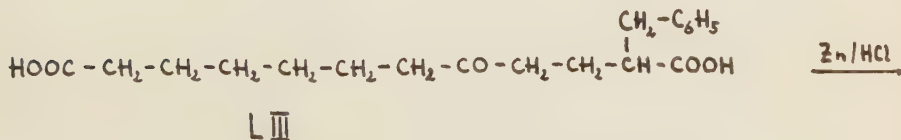
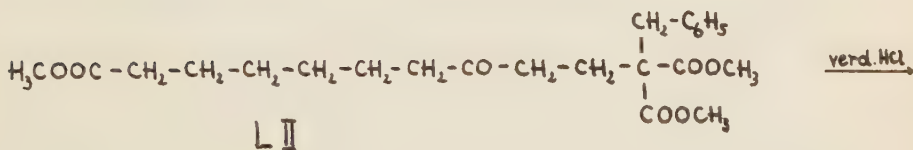
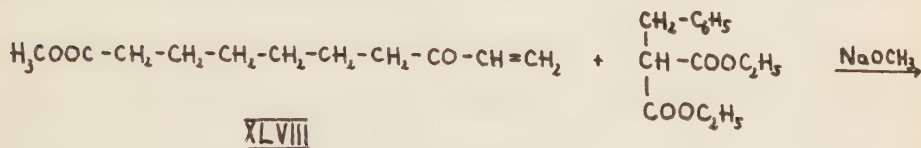


L



LI

Ebenso kamen wir über das 1,10,10-Tricarbomethoxy-10-benzyl-decanon-(7)(LII) und die 10-Benzyl-decanon-(7)-dicarbonsäure-(1,10)(LIII) zur α -Benzyl-decan-dicarbonsäure-(1,10)(LIV).



Experimenteller Teil

1,6,6-Tricarbomethoxy-hexanon-(3) (II)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Anschütz-Aufsatz, CaCl_2 -Rohr, Thermometer, Tropftrichter und Rührer versehen ist, werden 0,23 g Natrium in 50 ccm absol. Methanol gelöst. Nach dem Abkühlen läßt man 16 g frisch destillierten Malonsäure-diäthylester, in 80 ccm absol. Benzol gelöst, zufließen. Unter Rühren wird nunmehr bei Raumtemperatur eine Lösung von 14,2 g mit Hydrochinon stabilisiertem Vinyl-(β -carbomethoxy-äthyl)-keton (I), in 40 ccm absol. Benzol und 30 ccm absol. Methanol, innerhalb von 2 Stdn. zugetropft. Schon nach kurzer Zeit tritt eine Farbänderung nach grün ein, die mit einem Temperaturanstieg auf 22° verbunden ist. Dann wird noch 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag trennt man, nach Zugabe von 250 ccm Wasser, die Benzolschicht ab. Die wässrig-methanolische Phase wird mit NaCl gesättigt und dreimal mit je 50 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten farblosen benzolischen Auszüge werden nun nacheinander mit verd. H_2SO_4 , verd. Na_2CO_3 -Lösung und 20-proz. NaCl-Lösung gewaschen. Nachdem man die neutralen benzolischen Auszüge über Na_2SO_4

getrocknet hat, wird das Benzol i.Vak. adestilliert. Durch Hochvakuumdestillation des Rückstandes erhält man ein farbloses Öl vom Sdp._{0,2} 172-173°, das nach einiger Zeit trüb wird. Ausb. 19,4 g (71 % d.Th.)

5,148 mg Sbst.	9,920 mg Co ₂	3,100 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₈ O ₇ (274,3)	Ber. C 52,55	H 6,62
	Gef. " 52,57	" 6,74

Hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6)(III)

In einem 250-ccm-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, werden 17,2 g II mit 60 ccm konz. HCl und 30 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch läßt man 20 Stdn. bei 140° (Ölbad) rückfließen, wobei starke Co₂-Entwicklung einsetzt. Durch Vorschalten einer mit Barytlauge beschickten Gasfalle kann die Gasbildung gut verfolgt werden. Nach dem Abkühlen des nunmehr homogenen Gemisches kristallisiert die Keto-dicarbonsäure aus, die abgesaugt und i.Vak. über Ätzkali getrocknet wird. Das Filtrat dampft man bei vermindertem Druck auf dem Wasserbad ein und erhält so weitere Säure. Das trockene Rohprodukt wird, nach Zusatz von

etwas Tierkohle, aus Essigester umkristallisiert. Der Schmp. der farblosen Kristalle liegt nach nochmaligem Umkristallisieren bei 132-133° 23). Ausb. 9,1 (78 % d.Th.)

4,854 mg Sbst.	9,110 mg Co ₂	2,820 mg H ₂ O
C ₈ H ₁₂ O ₅ (188,2)	Ber. C 51,06	H 6,43
	Gef. " 51,20	" 6,51

Korksäure (IV)

In einem 200-ccm-Rundkolben fügt man zu 2,5 g III 4,2 ccm 89-proz. Hydrazinhydrat und erhitzt das Gemisch im Oelbad auf 130°. Nach kurzem Aufkochen werden 7,5 g Ätzkali zugegeben und die Temperatur auf 190° erhöht. Man hält die Temperatur solange konstant, bis die Stickstoff-Entwicklung beendet ist, kühlt ab und löst die entstandene braune Masse in 100 ccm Wasser. Die Lösung wird filtriert und unter Kühlung mit konz.HCl angesäuert. Das abgeschiedene Rohprodukt saugt man ab, trocknet es im Vakuumexsiccator über Ätzkali und kristallisiert es

23) In Übereinstimmung mit der von H. Stetter u. Mitarbb. auf anderem Wege gewonnenen Verbindung. Chem.Ber. 85, 61 [1952].

dreimal aus Wasser um. Farblose Kristalle vom Schmp. 139-141° 24)
Ausb. 1,9 g (82,2 % d.Th.)

4,961 mg Sbst.	10,070 mg Co ₂	3,570 mg H ₂ O
C ₈ H ₁₄ O ₄ (174,2)	Ber. C 55,16	H 8,10
	Gef. " 55,36	" 8,05

α - Methyl-korksäure (VI)

7 g V werden in einem 250-ccm-Rundkolben mit 11,5 ccm 89-proz. Hydrazinhydrat versetzt und im Oelbad auf 130-140° erhitzt. Die entstandene klare Lösung lässt man kurz aufkochen und fügt dann 21 g Ätzkali hinzu. Während der eintretenden Stickstoff-Entwicklung, die nach 1/2 Stde. beendet ist, erhöht man die Temperatur auf 190-200°. Danach wird die gelbe Masse abgekühlt und in 300 ccm Wasser gelöst, filtriert und unter Kühlung mit konz. HCl angesäuert. Die abgeschiedene rohe Säure saugt man ab und kristallisiert sie nach dem Trocknen über Ätzkali

24) Für die auf anderem Wege dargestellte Verbindung erhielten F.Krafft u.H.Nördlinger, Ber.dtsch.chem.Ges. 22,818 [1889] einen Schmp. von 140°, H.Stetter u. W. Dierichs, B. 85,61, [1952] ebenso einen Schmp. von 140°.

aus Ligroin um. Farblose Kristalle vom Schmp. 75-76° 25).

Ausb. 5,1 g (78,3 % d.Th.)

5,000 mg Sbst.	10,580 mg Co ₂	3,740 mg H ₂ O
C ₉ H ₁₆ O ₄ (188,2)	Ber. C 57,43	H 8,57
	Gef. " 57,72	" 8,37

1,6,6-Tricarbomethoxy-6-benzyl-hexanon-(3)(VII)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Anschütz-Aufsatz, CaCl₂-Rohr, Tropftrichter, Rührer und Thermometer versehen ist, werden 0,19 g Natrium in 40 ccm absol. Methanol gelöst. Dazu läßt man die Lösung von 21 g Benzyl-malonsäure-diäthylester zufließen und tropft nunmehr unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. 11,8 g mit Hydrochinon stabilisiertes I in 60 ccm absol. Methanol und 50 ccm absol. Benzol zu. Hierbei tritt eine Farbänderung nach rot und ein Temperaturanstieg auf 23° ein. Nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemperatur und Stehenlassen über Nacht wird die Benzolschicht durch Zugabe

25) In Übereinstimmung mit der von H.Stetter u. Mitarbb. auf anderem Wege gewonnenen Verbindung. Chem.Ber. 85, 61 [1952].

von 200 ccm Wasser von der wässrig-methanolischen Phase getrennt. Letztere schüttelt man nach Sättigung mit NaCl mit Benzol aus und wäscht die benzolischen Auszüge mit verd. H_2SO_4 , verd. Na_2CO_3 -Lösung und 20-proz. NaCl-Lösung gut aus. Nach Abdampfen der über Na_2SO_4 getrockneten benzolischen Lösung i. Vak. ergibt die Hochvakuumdestillation ein zähes, farbloses Öl vom Sdp._{0,05} 197-198°. Ausb. 20,8 g (68 % d.Th.)

5,171 mg Subst.	11,975 mg CO_2	3,090 mg H_2O
5,012 mg "	11,620 mg "	2,930 mg "
$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (364,4)	Ber. C 62,62	H 6,64
	Gef. " 63,18 63,25	" 6,69 6,54

6-Benzyl-hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6)(VIII)

17,7 g VII werden in einem 250-ccm-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, mit 60 ccm konz. HCl und 30 ccm Wasser versetzt und bei 140-160° (Ölbad) 24 Stdn. gerückflußt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Säure abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet. Das Filtrat dampft man wiederum i. Vak. am Wasserbad ein

und fügt die dabei auskristallisierende Säure der Hauptmenge bei. Die trockene Säure wird zweimal aus Essigester umkristallisiert und bildet farblose Kristalle, die bei 142-143° schmelzen. Ausb. 12,5 g (86 % d.Th.)

5,130 mg Subst.	12,190 mg CO ₂	3,000 mg H ₂ O	
C ₁₅ H ₁₈ O ₅ (278,3)	Ber. C 64,73	H 6,52	
	Gef. " 64,81	" 6,54	

α-Benzyl-korksäure(IX)

In einem weithalsigen 250-ccm-Rundkolben werden 4 g VIII mit 5 ccm 89-proz. Hydrazinhydrat versetzt. Man erhitzt das Gemisch im Oelbad auf 130° und läßt 1/4 Stde. kochen. Danach werden zu der klaren Lösung 12 g Ätzkali gegeben und die Temperatur des Oelbades auf 160° erhöht. Aus der nunmehr entstandenen hellbraunen Flüssigkeit treten schon nach kurzer Zeit Gasblasen auf, welche die Reaktion anzeigen. Die etwa 1 Stde. andauernde Stickstoff-Entwicklung unterstützt man durch ständiges Rühren mit einem Glasstab, weil diese ansonsten das Reaktionsprodukt aus dem Kolben treibt. Gegen Ende der

Reaktion wird die Oelbadtemperatur auf 190° gesteigert, wobei der Kolbeninhalt eine feste Konsistenz annimmt. Die erkaltete, braune Masse, die das Kaliumsalz der reduzierten Säure darstellt, löst man in 200 ccm Wasser und filtriert vom Unlöslichen ab. Zu dem klaren Filtrat wird nun unter Kühlung und Rühren langsam konz. HCl bis zur sauren Reaktion zugefügt. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der trüben Flüssigkeit die Säure IX ab. Man filtriert und trocknet das Rohprodukt im Vakuumexsiccator über Ätzkali. Aus 10-proz. Essigsäure farblose Kristalle, die bei 97-98° schmelzen.
Ausb. 2,9 g (77 % d.Th.)

4,997 mg Subst.	12,475 mg Co ₂	3,430 mg H ₂ O
C ₁₅ H ₂₀ O ₄ (264,3)	Ber. C 68,16	H 7,63
	Gef. " 68,12	" 7,61

ε-[Indanon-(1)-yl-(2)]-capronsäure(X)

In einer 150-ccm-Polyäthylenflasche werden 0,95 g IX unter Eiskühlung mit 90 ccm wasserfreier Flußsäure versetzt. Die Flasche wird gut verschlossen und 12 Stdn. auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Darauf dampft man mit Preßluft die überschüssige Flußsäure bis auf ein kleines Volumen ab.

Die dunkelbraune Lösung wird nunmehr mit einer gesättigten K_2CO_3 -Lösung und festem K_2CO_3 vorsichtig neutralisiert und die entstandene Lösung des Kaliumsalzes unter Kühlung mit konz. HCl bis zur sauren Reaktion angesäuert. Die Lösung schüttelt man dreimal mit je 50 ccm Äther aus, trocknet die Extrakte über Na_2SO_4 und dampft dann den Äther ab. Der Rückstand stellt ein braunes, zähes Öl dar, das schon nach kurzer Zeit erstarrt. Das getrocknete Rohprodukt wird aus Petroläther-Äther (5:1) umkristallisiert, wobei der Schmp. bei $63-64^\circ$ liegt. Neuerliches Umkristallisieren aus dem gleichen Gemisch ergibt farblose Kristalle vom Schmp. $67-68^\circ$.
Ausb. 0,55 g (64 % d.Th.)

4,945 mg Sbst.	13,260 mg CO_2	3,260 mg H_2O
$C_{15}H_{18}O_3$ (246,3)	Ber. C 73,14	H 7,37
	Gef. " 73,16	" 7,38

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des
 ξ - [Indanon-(1)-yl-(2)] -capronsäuremethylesters

Bei der Kondensation von X mit einer methylalkoholischen Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin bildet sich unter Veresterung das ξ - [Indanon-(1)-yl-(2)] -capronsäuremethyl-ester-2,4-dinitro-phenylhydrazon. Rote Nadeln vom Schmp. $156-157^\circ$.

Analoge Fälle der Veresterung bei der Darstellung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazonen sind von E.Buchta u. G.Wolfrum²⁶⁾ bzw. E.Buchta u. W.Bayer²⁷⁾ schon beschrieben.

4,393 mg Subst.	9,660 mg Co ₂	2,180 mg H ₂ O
2,997 mg "	0,357 ccm N ₂	27°, 726 mm
C ₂₂ H ₂₄ O ₆ N ₄ (440,4)	Ber. C 59,99	H 5,49 N 12,72
	Gef. " 59,98	" 5,55 " 12,95

1-Benzyl-cycloheptanon-(2)(XI)

9 g IX werden in 80 ccm Äthanol gelöst und mit 20-proz. Natronlauge neutralisiert. Dazu fügt man unter Rühren 16 g Ce(NO₃)₃·6H₂O, die in 60 ccm Wasser gelöst werden. Es bildet sich sofort ein farbloser gallertiger Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wird. 19 g des Gersalzes werden nunmehr in einem dickwandigen 100-ccm-Destillierkolben zersetzt. Der Kolben steckt in einem Babo-Trichter und die Innentemperatur wird mit einem Thermometer gemessen. Vorgeschaltet werden drei mit Trockeneis gekühlte Vorlagen. Dann legt man Vakuum an und erhitzt anfangs vorsichtig,

26) Liebigs Ann. Chem. 598, 25 [1956].

27) Diplomarb. W.Bayer, Universität Erlangen 1956 .

später etwas stärker. Bei einer Innentemperatur von 320° und 15 Torr beginnen die Zersetzungsprodukte überzugehen, die sich in den Vorlagen als gelbe Flüssigkeit kondensieren. Man erhöht im Laufe der Zersetzung stetig die Innentemperatur bis etwa 450° wobei gegen Ende der Reaktion braune flüssige Anteile mit übergehen. Nach der Zersetzung werden die Kondensationsprodukte in den drei Vorlagen mit Äther aufgenommen, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wird abgezogen und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. Nach geringem Vorlauf bei 100° geht als Hauptfraktion eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ $163-165^{\circ}$ über. Ausb. 3,85 g (55 % d. Th.)

5,022 mg Sbst.	15,275 mg CO_2	4,020 mg H_2O
$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ (202,3)	Ber. C 83,12	H 8,97
	Gef. " 82,98	" 8,96

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von XI

Aus Petroläther gelbe Kristalle vom Schmp. $99-100^{\circ}$.

5,078 mg Sbst.	11,755 mg CO_2	2,650 mg H_2O
3,129 mg "	0,422 ccm N_2	27° , 718 mm
$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ (382,4)	Ber. C 62,81	H 5,80 N 14,65
	Gef. " 63,12	" 5,84 " 14,50

1-Benzyl-cycloheptanol-(2)(XII)

Zu 1,7 g Lithiumaluminiumhydrid in 70 ccm absol. Äther, die sich in einem 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer versehen ist, befinden, wird die Lösung von 3 g XI in 30 ccm absol. Äther zugetropft. Man lässt 3 Stdn. unter Rückfluß kochen, kühlt ab und zersetzt unter Eiskühlung zunächst mit Wasser und dann mit verd. H_2SO_4 . Die wässrige Phase wird zweimal mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherlösungen neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abdampfen des Äthers wird im Wasserstrahlvakuum destilliert; gelbes Öl vom Sdp.₁₂ 177-179°. Ausb. 1,8 g (59,5 % d. Th.)

4,883 mg Subst.	14,735 mg CO_2	4,280 mg H_2O		
$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}(204,3)$	Ber.	C 82,30	H 9,87	
	Gef.	" 82,32	" 9,81	

1-Benzyl-cyclohepten-(1)(XIV)

In einem kleinen Rundkolben werden zu 6 ccm konz. H_2SO_4 unter Eiskühlung 1 g XII gefügt und gut umgeschüttelt. Die entstandene braune Lösung lässt man 3 Stdn. unter Eiskühlung stehen, giesst dann auf Eis, nimmt die ölige Phase in Äther auf und schüttelt die wässrige Schicht zweimal mit Äther aus. Die

Ätherauszüge werden neutral gewaschen, über Na_2CO_4 getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Schwach gelbes Öl vom Sdp._{0,01} 76-77°.

Ausb. 0,5 g (54,5 % d. Th.)

4,776 mg Subst.	15,795 mg CO_2	4,160 mg H_2O	
$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (186,3)	Ber.	C 90,26	H 9,74
	Gef.	" 90,27	" 9,75

1,6,6-Tricarbomethoxy-6-phenyl-hexanon-(3)(XV)(roh)

0,23 g Natrium werden in einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Anschütz-Aufsatz, CaCl_2 -Rohr, Tropftrichter, Thermometer und Rührer versehen ist, in 50 ccm absol. Methanol gelöst. Dazu lässt man eine Lösung von 23,6 g Phenyl-malonsäure-diäthylester in 80 ccm absol. Benzol zufließen. Nunmehr werden unter Rühren 14,2 g mit Hydrochinon stabilisiertes I, in 40 ccm absol. Methanol und 30 ccm absol. Benzol gelöst, innerhalb von 2 Stn. zugetropft. Die Temperatur steigt auf 25° und die Farbe der Reaktionslösung ändert sich nach rot. Man lässt über Nacht stehen und arbeitet dann die Benzolphase wie bei II auf. Nach dem Abdampfen des Benzols wird im Hochvakuum destilliert, wobei aber bei einer Ölbadtemperatur von 230° heftige Gasentwicklung auftritt, so daß die Darstellung des reinen Keto-tricarbonsäureesters nicht möglich ist.

6-Phenyl-hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6)(XVI)

19,3 g XV werden in einem 250-ccm-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, mit 90 ccm konz. HCl und 40 ccm Wasser versetzt und 20 Stdn. bei einer Temperatur von 140° (Oelbad) gerückflußt. Die nach dem Erkalten abgeschiedene und die aus dem Filtrat durch Einengen i. Vak. gewonnene Säure trocknet man im Vakuumexsiccator über Ätzkali. Das Rohprodukt wird dann unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkristallisiert; die farblosen Nadeln schmelzen bei 145-146°.

Ausb. 13,3 g (90 % d. Th.)

4,898 mg Sbst.	11,445 mg Co ₂	2,780 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₆ O ₅ (264,3)	Ber. C 63,62	H 6,10
	Gef. " 63,76	" 6,35

α-Phenyl-korksäure(XVII)

5g XVI werden in einem weithalsigen 250-ccm-Rundkolben mit 6 ccm 89-proz. Hydrazinhydrat im Oelbad 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 15 g Ätzkali dazu und steigert die Temperatur auf 160°. Die eintretende Stickstoff-Entwicklung wird durch dauerndes Rühren unterstützt, wobei gegen Ende der Reaktion die Zähigkeit der Masse zunimmt. Das erkaltete Kaliumsalz der Säure XVII löst man in 250 ccm Wasser, filtriert und säuert mit konz. HCl vorsichtig an. Die nach längerer Zeit

sich abscheidende Säure wird abgesaugt und über Ätzkali im Vakuumexsiccator getrocknet. Aus 10-proz. Essigsäure wird die Säure in farblosen Kristallen erhalten, die bei 108-109° schmelzen. Ausb. 3,8 g (81 % d. Th.)

5,123 mg Sbst.	12,605 mg Co ₂	3,290 mg H ₂ O		
C ₁₄ H ₁₈ O ₄ (250,3)	Ber.	C	67,18	H 7,25
	Gef.	"	67,12	" 7,19

6,8-Dicarbäthoxy-1-carbomethoxy-octen-(7)-on-(3)(XVIII)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rührer, Anschütz-Aufsatz, CaCl₂-Rohr und Thermometer versehen ist, werden 0,16 g Natrium in 40 ccm absol. Methanol gelöst. Dazu lässt man 13 g Glutaconsäure-diäthylester in 60 ccm absol. Benzol langsam zufließen. Nun werden bei Raumtemperatur innerhalb von 1 Stde. 9,9 g mit Hydrochinon stabilisiertes I in 50 ccm absol. Benzol und 20 ccm absol. Methanol zugetropft. Die Temperatur der Reaktionslösung steigt hierbei auf 30° und die Farbe verändert sich nach grün. Man lässt noch 30 Min. rühren und arbeitet dann analog II auf. Nach dem Abdestillieren des Benzols geht ein farbloses, trübes Öl vom Sdp._{0,03} 156-158° über. Ausb. 13g (57,2 % d.Th.)

5,039 mg Sbst.	10,690 mg Co ₂	3,220 mg H ₂ O		
C ₁₆ H ₂₄ O ₇ (328,4)	Ber.	C	58,53	H 7,31
	Gef.	"	57,90	" 7,15

Octen-7-on-(3)-tricarbonsäure-(1,6,8)(XIX)

6 g XVIII werden in einem 150-ccm-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, mit 40 ccm konz. HCl und 10 ccm Wasser versetzt und im Oelbad bei 150-160° 6 Stdn. gerückflußt. Dann wird die Lösung i. Vak. eingengt, die dabei abgeschiedene Säure abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Essigester erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 135-137°.

Ausb. 4,1 g (87,1 % d.Th.)

4,536 mg Sbst.	8,560 mg Co ₂	2,340 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₄ O ₇ (258,2)	Ber. C 51,16	H 5,47
	Gef. " 51,48	" 5,77

1,6,6-Tricarbomethoxy-6-acetamino-hexanon-(3)(XX)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Anschütz-Aufsatz, CaCl₂-Rohr, Tropftrichter, Rührer und Thermometer versehen ist, werden 0,12 g Natrium in 40 ccm absol. Methanol gelöst. Dazu lässt man die Lösung von 10,7 g Acetamino-malonsäure-diäthylester in 50 ccm absol. Benzol und 20 ccm absol. Methanol zufließen und tropft nunmehr unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb 1 Stde. 7 g mit Hydrochinon stabilisiertes I in 50 ccm absol. Benzol zu. Hierbei tritt eine Farbänderung über gelb nach rot ein und die Temperatur steigt auf 28°.

Nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemperatur und Stehenlassen über Nacht wird die Benzolschicht durch Zugabe von 150 ccm Wasser von der wässrig-methanolischen Phase getrennt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog II. Nach dem Abdampfen der über Na_2SO_4 getrockneten benzolischen Lösung kristallisiert der Rückstand. Er wird in Benzol gelöst, filtriert und mit Petroläther wieder ausgefällt. Farblose Kristalle vom Schmp. $80-81^\circ$. Ausb. 11,2 g (68,5 % d.Th.)

3,358 mg Sbst.	6,205 mg CO_2	1,970 mg H_2O			
3,038 mg "	0,119 ccm N_2	29°, 723 mm			
$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_8$ (331,3)	Ber.	C 50,75	H 6,39	N 4,23	
	Gef.	" 50,42	" 6,56	" 4,21	

6-Amino-hexanon-(3)-dicarbonsäure-(1,6)-Hydrochlorid (XXI)

In einem 250-ccm-Rundkolben werden 10 g XX mit 80 ccm konz. HCl und 20 ccm Wasser 30 Stdn. im Ölbad auf $150-160^\circ$ unter Rückfluss erhitzt. Danach wird i.Vak. auf dem Wasserbad eingedampft und der erstarrte Rückstand im Exsiccator über Ätzkali getrocknet. Man löst das Rohprodukt in absol. Methanol und fällt mit Essigester wieder aus. Durch mehrmaliges Umfällen werden farblose Kristalle vom Schmp. $160-162^\circ$ erhalten. Ausb. 6,4 g (89 % d.Th.)

4,228 mg Sbst.	6,41 mg CO ₂	2,11 mg H ₂ O
4,775 mg "	0,252 ccm N ₂	28°, 748 mm
17,62 mg "	3,72 ccm ⁿ /50 AgNO ₃	
C ₈ H ₁₄ ClNO ₅ (239,7)	Ber. C 40,08 H 5,89 N 5,85 Cl 14,79	
	Gef. C 41,37 " 5,58 " 5,89 " 14,98	

1-Carbomethoxy-6-carbäthoxy-octan-dion-(3,7)(XXII)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Anschütz-Aufsatz ausgestattet ist, werden 0,23 g Natrium in 70 ccm absol. Methanol gelöst. Dazu läßt man nach dem Abkühlen 13 g getrockneten und frisch destillierten Acetessigester in 60 ccm absol. Benzol langsam zufließen. Nunmehr wird unter Rühren 14,2 g mit Hydrochinon stabilisiertes I in 50 ccm absol. Methanol und 30 ccm absol. Benzol bei Raumtemperatur innerhalb 1 Stde. eingetropft. Schon nach kurzer Zeit tritt Farbänderung nach rot ein und die Temperatur der Reaktionslösung steigt von 15° auf 23° an. Man läßt über Nacht stehen und arbeitet am nächsten Tag wie üblich auf. Den über Na₂SO₄ getrockneten benzolischen Auszügen wird das Benzol i.Vak. entzogen und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Farbloses Öl vom

Sdp._{0,05} 154-155°, das sich allmählich trübt.

Ausb. 16,2 g (59 % d.Th.)

4,937 mg Sbst.	10,355 mg CO ₂	3,180 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₂₀ O ₆ (272,3)	Ber. C 57,34	H 7,40
	Gef. " 57,22	" 7,21

[3-Methyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(2)]-essigsäure(XXIVa)

12,7 g XXII werden in einem 250-ccm-Rundkolben, der einen Rückflußkühler trägt, mit 40 ccm konz. HCl und 20 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch läßt man 8 Stdn. bei einer Temperatur von 140-150° im Oelbad kochen. Nach Beendigung der CO₂-Entwicklung wird die nunmehr homogene braune Lösung i.Vak. eingedampft. Als Rückstand hinterbleibt ein zähes, dunkelbraunes Oel, das nach kurzem Reiben kristallisiert. Die Säure wird im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet und durch dreimaliges Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle als farblose Kristalle erhalten. Schmp. 113-114°²⁸⁾. Ausb. 4,9 g (63 % d.Th.)

4,863 mg Sbst.	11,490 mg CO ₂	3,130 mg H ₂ O
C ₉ H ₁₂ O ₃ (168,2)	Ber. C 64,27	H 7,19
	Gef. " 64,46	" 7,20

28) In Übereinst.m.E.Buchta u. W.Ungemach, Chem.Ber.90, 1552 [1957].

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von XXIVa

Rotorange Kristalle aus Butylacetat vom Schmp. $239-240^{\circ 29)}$.

4,968 mg Subst.	9,490 mg CO ₂	2,120 mg H ₂ O
2,988 mg "	0,436 ccm N ₂	29°, 726 mm
C ₁₅ H ₁₆ O ₆ N ₄ (348,3)	Ber. C 51,72	H 4,63 N 16,09
	Gef. " 52,11	" 4,78 " 15,76

α -Methyl- β -keto-adipinsäure-methyl-äthylester(XXVII)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist, werden 2,45 g granuliertes Natrium mit 130 ccm absol. Benzol überschichtet. Dazu wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 23,7 g (10 % Überschuß) Methyl-malonsäure-t-butyl-äthylester(XXVIc) in 100 ccm absol. Benzol zugetropft. Man kocht 2 Stdn. unter Rückfluß bis eine gelbe Suspension entsteht und läßt dann unter Eiskühlung 16,1 g Bernsteinsäure-methylester-chlorid(XXV) in 100 ccm absol. Benzol innerhalb 1 Stde. zutropfen. Die Natriumverbindung geht in Lösung, wobei sich die homogene Phase rot färbt. Nach 3 stdg. Stehenlassen bei Raumtempe-

29) In Übereinst.m.E.Buchta u. W.Ungemach, Chem.Ber.90, 1552 [1957].

ratur wird 1 Stde. am Wasserbad zum Sieden erhitzt, wobei sich das gebildete NaCl abscheidet. Dann wird mit Wasser versetzt und die wässrige Phase mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wäscht man mit Wasser und trocknet sie über Na_2SO_4 . Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i.Vak. werden die unveränderten Ausgangsprodukte im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 200 ccm absol. Benzol aufgenommen mit 1,4 g p-Toluolsulfosäure-monohydrat versetzt und die Lösung in einem Oelbad solange unter Rückfluß gekocht bis die Gasentwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit verd. KHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Das nach dem Trocknen und Verdampfen des Benzols i.Vak. erhaltene rotbraune Oel wird im Hochvakuum fraktioniert. Farbloses Oel vom Sdp._{0,01} 89-92°. Ausb. 13,2 g (57 % d.Th.)

4,847 mg Sbst.	9,875 mg CO_2	3,110 mg H_2O
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (216,2)	Ber. C 55,54	H 7,46
	Gef. " 55,60	" 7,18

1,9-Dicarbomethoxy-6-carbäthoxy-6-methyl-nonan-dion-(3,7)(XXVIII)

In einem 250-ccm-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, Thermometer, Anschütz-Aufsatz, CaCl_2 -Rohr und Tropftrichter versehen ist, werden 0,12 g Natrium in 40 ccm absol. Methanol gelöst. Nach dem Abkühlen läßt man eine Lösung von 9,5 g

XXVII in 40 ccm absol. Benzol und 20 ccm absol. Methanol zufließen. Zu der gelb gefärbten Lösung wird nunmehr bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 6,2 g mit Hydrochinon stabilisiertem I in 50 ccm absol. Benzol innerhalb 30 Min. zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich während dieser Zeit nach rot und die Temperatur steigt bis 30° an. Es wird noch 1 Stde. gerührt und dann über Nacht stehengelassen. Zur weiteren Aufarbeitung setzt man 150 ccm Wasser hinzu, trennt die benzolische von der wässrig-methanolischen Phase und schüttelt letztere - nach Sättigung mit NaCl - dreimal mit Benzol aus. Die vereinigten Benzolauszüge werden wie üblich gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Verdampfen des Benzols i.Vak. geht im Hochvakuum ein gelbes Öl vom Sdp._{0,02} 197-200° über, das sich nach kurzer Zeit trübt. Ausb. 8,3 g (53 % d.Th.)

5,033 mg Sbst.	10,555 mg Co ₂	3,200 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₆ O ₈ (358,4)	Ber. C 56,97	H 7,31
	Gef. " 57,22	" 7,12

Gemisch der [4-Methyl-2-carboxymethyl- Δ^2 -cyclohexenon-(1)-yl-(3)] -propionsäure(XXXa) und [4-Methyl-2-carboxymethyl- Δ^1 -cyclohexenon-(3)-yl-(1)] -propionsäure(XXXb)

In einem 100-ccm-Rundkolben werden 6 g XXVIII mit 40 ccm konz. HCl und 10 ccm Wasser 20 Stdn. im Ölbad bei 160° unter Rückfluß erhitzt. Danach wird die entstandene rote Lösung i.Vak. eingedampft, die dabei abgeschiedene rohe

Säure abgesaugt und i.Vak. über Ätzkali getrocknet. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Essigester werden farblose Kristalle erhalten, die im Bereich von 168-175° schmelzen. Ausb. 2,6 g (64 % d.Th.)

5,302 mg Sbst.	11,650 mg Co ₂	3,300 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₁₆ O ₅ (240,3)	Ber. C 59,99	H 6,71
	Gef. " 59,97	" 6,97

1,7-Dicarbomethoxy-7-carbäthoxy-7-methyl-heptanon-(4) (XXXII)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Anschütz-Aufsatz, Tropftrichter, Thermometer und Rührer versehen ist, werden 0,22 g Natrium in 50 ccm absol. Methanol gelöst. Dazu wird eine Lösung von 16,3 g Methyl-malonsäure-diäthylester in 50 ccm absol. Benzol zugegeben. Unter ständigem Rühren läßt man nun 14,6 g mit Hydrochinon stabilisiertes AXXI in 40 ccm absol. Benzol und 60 ccm absol. Methanol innerhalb von 2 Stdn. zutropfen. Die Temperatur steigt dabei über 20° und die Farbe der Reaktionslösung geht von farblos über gelb nach grün. Man läßt über Nacht stehen und fügt am nächsten Tag 200 ccm Wasser hinzu. Die benzolische Schicht wird abgetrennt und die wässrig-methanolische Phase nach Sättigung mit NaCl einige Male mit je 50 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten, benzolischen Auszüge werden mit ver. H₂SO₄,

verd. Na_2CO_3 -Lösung und 20-proz. NaCl -Lösung gewaschen. Man trocknet über Na_2SO_4 , dampft das Benzol i.Vak. ab und destilliert den Rückstand im Hochvakuum. Farbloses Öl vom Sdp._{0,01} 160-161°, das sich nach einiger Zeit trübt.
Ausb. 17,6 g (60 % d.Th.)

4,720 mg Subst.	9,945 mg CO_2	3,340 mg H_2O
$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_7$ (316,3)	Ber. C 56,95	H 7,65
	" 57,48	" 7,92

7-Methyl-heptanon-(4)-dicarbonsäure-(1,7)(XXXIII)

In einem 250-ccm-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, werden 12,5 g XXXII mit 40 ccm konz. HCl und 20 ccm Wasser versetzt. Man erhitzt das Gemisch im Ölbad auf 140-150°, wobei kräftige CO_2 -Entwicklung beobachtet wird, die nach etwa 16 Stdn. beendet ist. Die Lösung wird nunmehr i.Vak. auf dem Wasserbad eingedampft. Das zurückbleibende dickflüssige Öl erstarrt nach kurzem Reiben zu einer braunen Masse, die im Exsiccator über Ätzkali getrocknet wird. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther-Äther (1:2) werden farblose Kristalle vom Schmp. 82-83° erhalten. Ausb. 7,5 g (87 % d.Th.)

5,207 mg Sbst.	10,640 mg Co ₂	3,430 mg H ₂ O
C ₁₀ H ₁₆ O ₅ (216,2)	Ber. C 55,54	H 7,46
	Gef. " 55,75	" 7,37

α -Methyl-azelainsäure(XXXIV)

2,1 g XXXIII werden in einem 200-ccm-Weithalskolben mit 3,5 ccm 89-proz. Hydrazinhydrat versetzt und im Oelbad bei 120° kurz aufgeköcht. Sodann gibt man 7 g Ätzkali hinzu und hält die Temperatur des Oelbades auf 150-160°. Bei dieser Temperatur beginnt die Stickstoff-Entwicklung, die nach 1/2 Stde. beendet ist, worauf man noch einige Zeit auf 190° erhitzt um die letzten Stickstoff-Reste zu vertreiben. Nach dem Erkalten wird die gelbe erstarrte Masse unter Kühlung in 150 ccm Wasser gelöst, durch ein Faltenfilter filtriert und mit konz. HCl unter Eiskühlung bis zur sauren Reaktion angesäuert. Die zunächst ölig ausfallende Säure erstarrt nach kurzer Zeit. Sie wird abgesaugt und über Ätzkali im Exsiccator getrocknet. Durch Umkristallisieren aus 10-proz. Essigsäure erhält man farblose Kristalle, die bei 70-71° schmelzen.

Aus. 1,3 g (70 % d.Th.)

5,140 mg Sbst.	11,195 mg Co ₂	4,140 mg H ₂ O
C ₁₀ H ₁₈ O ₄ (202,2)	Ber. C 59,38	H 8,97
	Gef. " 59,42	" 9,02

7-Chlor-1-carbomethoxy-heptanon-(5)(XXXV)(roh)

120 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden in einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Anschütz-Aufsatz versehen ist, mit 170 ccm trockenem Chloroform überschichtet. Dazu wird unter Rühren eine Lösung von 71 g Adipinsäure-methylester-chlorid in 70 ccm trockenem Chloroform innerhalb 1 Stde. zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur durch Kühlung auf 25-30° gehalten wird. Man läßt die entstandene flüssige Komplexverbindung noch einige Zeit bei Raumtemperatur rühren, fügt eine Spatelspitze Hydrochinon hinzu und leitet Äthylen ein. Nach etwa 4 Stdn. hört die Gasaufnahme durch das braune ölige Gemisch auf, dessen Temperatur durch Kühlung auf 30-35° gehalten wird. Man läßt über Nacht verschlossen stehen und giesst am folgenden Tag auf ein Gemenge von 900 g Eis und 90 ccm konz. HCl. Die Chloroform-Schicht wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Auszüge werden mit verd. HCl, gesätt. NaHCO₃-Lösung und 20-proz. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Chloroform i.Vak. bei 30° Wasserbadtemperatur abdestilliert. Man füllt das rotbraune Öl in einen Scheidetrichter und schüttelt zweimal mit je 30 ccm Petroläther aus, der verworfen wird. Nach Abziehen der Petrolätherreste i.Vak. hinterbleibt das rohe Chlorketon.

Ausb. 58 g (70,6 % d.Th.)

Vinyl-(δ -carbomethoxy-butyl)-keton (XXXVI)

Nach Zugabe von etwas Hydrochinon werden 58 g des rohen Chlorketons XXXV im Wasserstrahlvakuum unter Stickstoff destilliert. Als Vorlage dient ein Kolben, der einige Spatelspitzen Hydrochinon enthält. Nach anfänglicher starker HCl-Entwicklung geht ein schwach gelb gefärbtes dünnflüssiges Oel vom Sdp.₁₆ 125-133° über. Das chlorhaltige Destillat wird nun in kleinen Anteilen mit insgesamt 18 ccm Triäthylamin versetzt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich unter Erwärmung das Triäthylamin-chlorhydrat aus. Man lässt 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und erwärmt dann den entstandenen Kristallbrei unter Stickstoff am Wasserbad. Darauf wird mit 150 ccm Wasser versetzt, die entstandenen Schichten getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die ölige Phase wird mit den Ätherextrakten vereinigt, mit verd. H₂SO₄ von der Base befreit und mit (NH₄)₂SO₄-Lösung gewaschen. Die über Na₂SO₄ getrocknete ätherische Lösung wird nach dem Abziehen des Äthers unter Hydrochinonzusatz und in Stickstoff-Atmosphäre destilliert; farbloses, dünnflüssiges Oel vom Sdp.₁₇ 130-132 Ausb. 34 g (50,2 % d.Th.) Die Substanz wird mit Hydrochinon stabilisiert.

3,381 mg Sbst.

C₉H₁₄O₃ (170,2)

7,799 mg Co₂

Ber. C 63,51

Gef. " 64,41

2,659 mg H₂O

H 8,29

" 8,80

1,8,8-Tricarbomethoxy-8-Äthyl-octanon-(5)(XXXVII)

0,21 g Natrium werden in 60 ccm absol. Methanol in einem 500-ccm-Dreihalskolben gelöst, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Anschütz-Aufsatz und CaCl_2 -Rohr versehen ist. Nach dem Abkühlen lässt man 16,5 g Äthyl-malonsäure-diäthylester in 50 ccm absol. Benzol gelöst zufließen. Dazu wird nunmehr bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 15 g mit Hydrochinon stabilisiertem XXXVI in 60 ccm absol. Benzol und 20 ccm absol. Methanol innerhalb von 2 Stdn. zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich während dieser Zeit von gelb über orange nach rotbraun und die Temperatur steigt bis 25° an. Man rührt nach Beendigung des Zutropfens noch $1/2$ Stde. und lässt die Lösung dann über Nacht stehen. Dann wird mit 200 ccm Wasser versetzt und die benzolische von der wässrig-methanolischen Phase getrennt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog II. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und dem Abdampfen des Benzols i. Vak. wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Nach geringem Vorlauf geht ein hellgelbes Öl vom Sdp._{0,05} $162-163^\circ$ über, das sich nach kurzer Zeit trübt. Ausb. 19,3 g (66 % d. Th.)

4,938 mg Sbst.	10,550 mg CO_2	3,500 mg H_2O	
$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_7$ (330,4)	Ber.	C 58,17	H 7,93
	Gef.	" 58,28	" 7,93

8-Äthyl-octanon-(5)-dicarbonsäure-(1,8)(XXXVIII)

13 g XXXVII werden in einem 250-ccm-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, mit 40 ccm konz. HCl und 20 ccm Wasser 20 Stdn. im Oelbad bei 140-150° gerückflußt. Nachdem die Co₂-Entwicklung beendet ist, dampft man die Reaktionslösung i.Vak. ein. Der Rückstand, der ein dunkles Oel darstellt, erstarrt nach längerem Reiben zu einer festen braunen Masse. Diese wird im Exsiccator über Ätzkali getrocknet und anschließend aus Petroläther-Äther (1:2) umkristallisiert. Nochmaliges Umkristallisieren ergibt farblose Kristalle vom Schmp. 71-72°. Ausb. 7,9 g (82 % d.Th.)

5,111 mg Sbst.	11,110 mg Co ₂	3,730 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₂₀ O ₅ (244,3)	Ber. C 59,00	H 8,25
	Gef. " 59,29	" 8,17

α-Äthyl-sebacinsäure(XXXIX)

In einem 250-ccm-Weithalskolben versetzt man 4,25 g XXXVIII mit 6 ccm 89-proz. Hydrazinhydrat und erhitzt die Mischung im Oelbad auf 120-130°. Nach kurzem Aufkochen werden 13 g Ätzkali hinzugegeben und die Temperatur des Oelbades auf

150-160° gesteigert. In diesem Temperaturbereich beginnt die Stickstoff-Entwicklung, die nach etwa 20 Min. beendet ist, nachdem man gegen Ende der Reaktion die Temperatur auf 190° steigert. Die gebildete fast farblose Masse wird nach dem Erkalten in 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das hellbraune Filtrat unter Kühlung mit konz. HCl angesäuert. Das sich zunächst abscheidende helle Oel erstarrt nach langer Zeit; es wird abgesaugt und über Ätzkali im Exsiccator getrocknet. Aus Petroläther-Äther (1:2) erhält man farblose Kristalle, die bei 51-52° schmelzen.

Ausb. 3,5 g (88 % d.Th.)

4,900 mg Sbst.	11,185 mg Co ₂	4,100 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₂₂ O ₄ (230,3)	Ber. C 62,58	H 9,63
	Gef. " 62,30	" 9,37

Pimelinsäure(XLI)

10 g XL werden in einem 250-ccm-Rundkolben mit 13 ccm 89-proz. Hydrazinhydrat versetzt und im Oelbad bei 120-130° 15 Min. zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 30 g Ätzkali dazu und erhöht die Temperatur des Oelbades auf 160°. Die eintretende lebhaft Stickstoff-Entwicklung ist nach etwa 30 Min.

beendet. Man steigert die Temperatur kurz auf 190-200°, lässt abkühlen, löst unter Kühlung die hellbraune Masse in 200 ccm Wasser und filtriert die rote Lösung. Nach dem Ansäuern mit konz. HCl wird ausgeäthert, der Äther abgedampft und der festgewordene Rückstand zweimal aus Wasser umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 105-106° 30).

Ausb. 8 g (87,1 % d.Th.)

4,628 mg Sbst.	8,885 mg Co ₂	3,100 mg H ₂ O
C ₇ H ₁₂ O ₄ (160,2)	Ber. C 52,49	H 7,55
	Gef. " 52,38	" 7,50

8-Chlor-1-carbomethoxy-octanon-(6)(XLII)(roh)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Anschütz-Aufsatz versehen ist, werden 78 g wasserfreies Aluminiumchlorid mit 110 ccm trockenem Chloroform überschichtet. Nun lässt man unter kräftigem Rühren die Lösung von 50 g Pimelinsäure-methylester-chlorid in 50 ccm

30) Für die auf anderem Wege dargestellte Verbindung erhielten L.Haitinger u. Ad. Lieben, Mh. Chem. 5, 359 [1885] einen Schmp. von 102,9-103,9°, J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. 267, 81 [1892] einen Schmp. von 102-103°.

trockenem Chloroform innerhalb 45 Min. zutropfen, wobei die Temperatur durch Eiswasser auf etwa 30° gehalten wird. Nach Zugabe von etwas Hydrochinon wird Äthylen eingeleitet. Die gelbe Farbe der entstandenen teilweise öligen Komplexverbindung ändert sich während des Einleitens nach braun. Etwa 3-4 Stdn. beträgt die Gasaufnahme durch das Reaktionsgemisch, welches am nächsten Tag auf 500 g Eis und 60 ccm konz. HCl geschüttet wird. Die wässrige Phase wird dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Chloroform-Auszüge wie bei XXXV gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Chloroform i. Vak. am Wasserbad bei 30° abgezogen. Man giesst den Rückstand in einen kleinen Kolben, entfernt die Chloroformreste i. Vak. und schüttelt die dunkle, zähe Flüssigkeit zweimal mit Petroläther aus, trennt die Phasen und zieht die Petrolätherreste i. Vak. ab. Der Rückstand stellt das rohe Chlorketon dar. Ausb. 36,4 g (63,6 % d.Th.)

Vinyl-(ϵ -carbomethoxy-pentyl)-keton(XLIII)

36,4 g XLII werden nach Zugabe von Hydrochinon unter Stickstoff im Wasserstrahlvakuum destilliert. Das stark chlorhaltige gelbe Destillat, das bei $145-160^{\circ}/16$ Torr übergeht, wird in einer mit Hydrochinon beschickten Vorlage aufgefangen. Dazu werden in kleinen Anteilen 12 ccm Triäthylamin gegeben, 2 Stdn.

bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann etwas am Wasserbad unter Stickstoff erwärmt. Der entstandene Kristallbrei wird mit 100 ccm Wasser versetzt, die Schichten getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter XXXVI. Die Hochvakuumdestillation ergibt ein farbloses dünnflüssiges Oel vom Sdp._{0,1} 106-108°. Ausb. 18,7 g (39 % d.Th.) Die Substanz wird mit Hydrochinon stabilisiert.

4,275 mg Sbst.	10,071 mg Co ₂	3,425 mg H ₂ O
C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (184,2)	Ber. C 65,19	H 8,75
	Gef. " 64,29	" 8,79

9,9-Dicarbäthoxy-1-carbomethoxy-9-methyl-nonanon-(6)(XLIV)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Thermometer, Rührer, Anschütz-Aufsatz, CaCl₂-Rohr und Tropftrichter versehen ist, werden 0,18 g Natrium in 60 ccm absol. Methanol gelöst. Dazu lässt man eine Lösung von 13,3 g Methyl-malonsäure-diäthylester in 40 ccm absol. Methanol und 40 ccm absol. Benzol fließen. Unter schwachem Rühren wird nunmehr bei Raumtemperatur eine Lösung von 14,1 g mit Hydrochinon stabilisiertem XLIII in 70 ccm absol. Benzol und 30 ccm absol. Methanol innerhalb 1 Stde. zugetropft. Hierbei erhöht sich die Temperatur der Reaktions-

lösung von 24° auf 29° und die Farbe schlägt von farblos über gelb nach rot um. Man rührt noch einige Zeit und lässt dann über Nacht stehen. Tags darauf wird mit 150 ccm Wasser versetzt, die benzolische Phase von der wässrig-methanolischen getrennt und letztere nach Sättigung mit NaCl dreimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten benzolischen Auszüge werden nacheinander mit verd. H_2SO_4 , verd. Na_2CO_3 -Lösung und 20-proz. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Benzol i.Vak. abdestilliert. Die Hochvakuumdestillation ergibt ein schwach gelb gefärbtes, zähes Öl vom Sdp._{0,01} 180-181°. Ausb. 14,9 g (54,3 % d.Th.)

5,023 mg Sbst.	11,130 mg CO_2	3,790 mg H_2O
$C_{18}H_{30}O_7$ (358,4)	Ber. C 60,31	H 8,44
	Gef. " 60,47	" 8,44

9-Methyl-nonanon-(6)-dicarbonsäure-(1,9)(XLV)

In einem 150-ccm-Rundkolben werden 10,2 g XLIV mit 40 ccm konz. HCl und 20 ccm Wasser im Ölbad auf 160° unter Rückfluß erhitzt. Die Kohlendioxyd-Entwicklung lässt nach etwa 8 Stdn. nach, worauf man die Lösung i.Vak. am Wasserbad eindampft. Der braune dickflüssige Rückstand wird nach dem Erstarren im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet. Zum

Umkristallisieren löst man in wenig Äther, kocht mit Tierkohle, filtriert und fügt dann tropfenweise Petroläther zu. Die abgeschiedenen farblosen Kristalle schmelzen bei 90-91°. Ausb. 4,9 g (70,5 % d.Th.)

4,976 mg Sbst.	10,715 mg Co ₂	3,520 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₂₀ O ₅ (244,3)	Ber. C 59,00	H 8,25
	Gef. " 58,74	" 7,92

α-Methyl-nonan-dicarbonssäure-(1,9)(XLVI)

50 g amalgamiertes Zink werden in einem 500-ccm-Rundkolben mit 80 ccm konz. HCl und 50 ccm Wasser bedeckt. Dazu werden 60 ccm Toluol und 1,7 g XLV gegeben. Nunmehr kocht man 24 Stdn. im Oelbad unter Rückfluß und gibt nach jeweils 6 Stdn. 25 ccm konz. HCl hinzu. Danach wird im Scheidetrichter getrennt, die wässrige Phase mit Toluol ausgeschüttelt und mit der Toluolphase vereinigt. Das Toluol wird i.Vak. abdestilliert und der feste Rückstand zweimal aus Wasser umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 79-80°³¹⁾. Ausb. 0,9 g (56,2 % d.Th.)

31) In Übereinstimmung mit der von P.Chuit, Helv.chim. Acta 10,167 [1927] auf anderem Wege gewonnenen Verbindung.

4,790 mg Sbst.	10,925 mg Co ₂	4,110 mg H ₂ O
C ₁₂ H ₂₂ O ₄ (230,3)	Ber. C 62,58	H 9,63
	Gef. " 62,67	" 9,67

9-Chlor-1-carbomethoxy-nonanon-(7)(XLVII)(roh)

115 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden in einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Anschütz-Aufsatz, Rührer und Thermometer versehen ist, mit 170 ccm trockenem Chloroform überschichtet. Unter Rühren lässt man die Lösung von 79 g Korksäure-methylester-chlorid in 80 ccm trockenem Chloroform innerhalb 1 1/2 Stdn. zutropfen. Die Reaktionstemperatur wird hierbei durch Kühlung auf 25-30° gehalten. Nach Zugabe von etwas Hydrochinon wird Äthylen eingeleitet und die Reaktionstemperatur durch Kühlung auf etwa 35° gehalten. Man lässt über Nacht verschlossen stehen und giesst anderntags das dunkelbraune Gemisch auf ein Gemenge von 900 g Eis und 90 ccm konz. HCl. Die Chloroform-Schicht wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Auszüge werden wie bei XXXV gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. bei 30° Wasserbadtemperatur abgezogen. Man schüttelt das dunkle Oel zweimal mit je 30 ccm Petroläther aus, verwirft den Petroläther und zieht die Petrolätherreste i.Vak. ab. Es hinterbleibt das rohe Chlorketon. Ausb. 51,4 g (57,3 % d.Th.)

Vinyl-(γ -carbomethoxy-hexyl)-keton(XLVIII)

51,4 g rohes XLVII werden nach Zugabe von Hydrochinon im Wasserstrahlvakuum unter Stickstoff destilliert. Bei 155-165°/12 Torr geht eine gelbe Flüssigkeit über, die ein Gemisch aus Chlorketon und Vinylketon darstellt. In kleinen Anteilen gibt man nun 16 ccm Triäthylamin hinzu und lässt das ausgeschiedene Salz etwa 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Dann wird der Kristallbrei unter Stickstoff am Wasserbad etwas erwärmt, mit 150 ccm Wasser versetzt, die Schichten getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach weiterer Aufarbeitung wie unter XXXVI trocknet man über Na₂SO₄, zieht den Äther ab und destilliert den Rückstand im Hochvakuum; farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0,01} 81-83°. Ausb. 30,5 g (40,2 % d.Th.) Die Substanz wird mit Hydrochinon stabilisiert.

5,013 mg Sbst.	11,960 mg Co ₂	4,160 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₈ O ₃ (198,3)	Ber. C 66,64	H 9,15
	Gef. " 65,10	" 9,29

1,10,10-Tricarbomethoxy-10-methyl-decanon-(7)(XLIX)

0,16 g Natrium werden in einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Anschütz-Aufsatz, CaCl₂-Rohr und

Thermometer versehen ist, in 50 ccm absol. Methanol gelöst. Dann lässt man 12,3 g Methyl-malonsäure-diäthylester in 40 ccm absol. Benzol zufließen. Dazu wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 14 g mit Hydrochinon stabilisiertem XLVIII in 60 ccm absol. Benzol und 20 ccm absol. Methanol innerhalb 1 1/2 Stdn. zugetropft. Hierbei steigt die Temperatur der Reaktionslösung auf 32°, verbunden mit einer Farbänderung nach gelb. Man rührt noch 1/2 Stde., lässt über Nacht stehen und fügt am anderen Tag 200 ccm Wasser hinzu. Die entstandenen Schichten werden getrennt, die wässrig-methanolische, - nach Sättigung mit NaCl - dreimal mit Benzol ausgeschüttelt und die vereinigten Benzolauszüge wie unter XLIV gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Abdampfen des Benzols i. Vak. wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert; gelbes, trübes Oel vom Sdp._{0,05} 194-196°. Ausb. 14 g (57,6 % d.Th.)

5,402 mg Sbst.	11,765 mg Co ₂	3,920 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₈ O ₇ (344,4)	Ber. C 59,28	H 8,19
	Gef. " 59,40	" 8,12

10-Methyl-decanon-(7)-dicarbonsäure-(1,10)(L)

In einem 250-ccm-Rundkolben werden 12 g XLIX mit 60 ccm konz. HCl und 20 ccm Wasser 20 Stdn. im Oelbad bei 130-150°

unter Rückfluß erhitzt. Nach einigen Tagen fällt die rohe Säure aus, die abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet wird. Zum Umkristallisieren löst man in Äther und gibt tropfenweise Petroläther hinzu. Es bilden sich farblose Kristalle, die bei 89-90° schmelzen.

Ausb. 8,2 g (91,4 % d.Th.)

4,813 mg Subst.	10,675 mg Co ₂	3,720 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₂₂ O ₅ (258,3)	Ber. C 60,44	H 8,59
	Gef. " 60,50	" 8,65

α-Methyl-decan-dicarbonensäure-(1,10)(LI)

Zu 100 g amalgamiertem Zink werden in einem 1-l-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, 150 ccm konz. HCl, 50 ccm Wasser, 60 ccm Toluol und 2,5 g L gegeben. Man kocht 24 Stdn. im Oelbad bei 160°, wobei man nach je 6 Stdn. 30 ccm konz. HCl hinzufügt. Nach dem Abkühlen werden die beiden Schichten getrennt, die wässrige Phase mit Toluol extrahiert und die gesamten Toluolauszüge i.Vak. eingeengt. Der feste Rückstand wird nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator aus Benzol-Petroläther (1:1) umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 76-77°³²⁾. Ausb. 1,7 g (72 % d.Th.)

32) In Übereinstimmung mit der von P.Chuit, Helv.chim. Acta 10,167 [1927] auf anderem Wege dargestellten Verbindung.

4,972 mg Sbst.	11,675 mg Co ₂	4,390 H ₂ O
C ₁₃ H ₂₄ O ₄ (244,3)	Ber. C 63,90	H 9,90
	Gef. " 64,07	" 9,88

1,10,10-Tricarbomethoxy-10-benzyl-decanon-(7)(LII)

In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rührer, Thermometer, Anschütz-Aufsatz und CaCl₂-Rohr versehen ist, werden 0,12 g Natrium in 40 ccm absol. Methanol gelöst. Dazu werden 12,7 g Benzyl-malonsäure-diäthylester in 50 ccm absol. Benzol gegeben. Unter Rühren lässt man dann bei Raumtemperatur 10 g mit Hydrochinon stabilisiertes XLVIII in 60 ccm absol. Benzol und 30 ccm absol. Methanol innerhalb 1 Stde. zutropfen. Die Reaktionstemperatur steigt auf 26° und die Farbe der Lösung verändert sich nach rot. Es wird noch einige Zeit gerührt und dann über Nacht stehengelassen. Tags darauf fügt man 150 ccm Wasser hinzu, trennt die beiden Phasen voneinander und arbeitet wie unter XLIV auf. Der nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Abdampfen des Benzols i.Vak. verbliebene Rückstand wird im Hochvakuum destilliert; gelbes, trübes Oel vom Sdp._{0,01} 199-201°. Ausb. 15,7 g (74,1 % d.Th.)

5,070 mg Sbst.	12,230 mg Co ₂	3,440 mg H ₂ O
C ₂₃ H ₃₂ O ₇ (420,5)	Ber. C 65,69	H 7,67
	Gef. " 65,80	" 7,59

10-Benzyl-decanon-(7)-dicarbonsäure-(1,10)(LIII)

7 g LII werden mit 40 ccm konz. HCl und 20 ccm Wasser in einem 150-ccm-Rundkolben 36 Stdn. im Oelbad bei 130-150° unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Kohlendi-
oxyd-Entwicklung beendet und man engt die Lösung auf dem Wasserbad i. Vak. ein. Der zähe, dunkelbraune Rückstand er-
starrt nach einigen Tagen. Er wird in 20-proz. Sodalösung aufgekocht und nach Zugabe von Tierkohle filtriert. Das hellgelbe Filtrat säuert man unter Kühlung mit konz. HCl an, wobei das ölige Produkt nach kurzer Zeit erstarrt. Es wird abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Ätzkali ge-
trocknet. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Petrol-
äther-Äther (2:1) bilden sich farblose Kristalle vom Schmp. 62-64°. Ausb. 3,8 g (68,5 % d.Th.)

4,137 mg Sbst.	10,431 mg Co ₂	3,003 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₂₆ O ₅ (334,4)	Ber. C 68,24	H 7,84
	Gef. " 68,81	" 8,12

α-Benzyl-decan-dicarbonsäure-(1,10)(LIV)

In einem 1-l-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler ver-
sehen ist, werden zu 100 g amalgamiertem Zink 150 ccm konz.

HCl, 50 ccm Wasser, 80 ccm Toluol und 2 g LIII gegeben. Man rückfließt nunmehr 24 Stdn. im Oelbad bei 150-160° und fügt jeweils nach 6 Stdn. 30 ccm konz. HCl hinzu, trennt die beiden Schichten, schüttelt die wässrige Phase mit Toluol aus und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. erhält man ein dickflüssiges, gelbes Oel vom Sdp._{0,01} 215-218°. Ausb. 1,3 g (68,4 % d.Th.)

3,657 mg Subst.

9,508 mg CO_2

2,879 mg H_2O

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (320,4)

Ber. C 71,22

H 8,81

Gef. " 70,95

" 8,81

L e b e n s l a u f

In Prag am 24.6.1929 geboren, besuchte ich mit sechs Jahren zunächst die Volksschule und trat darauf in die Realschule ein. Durch die 1945 folgenden Nachkriegsereignisse verzögerte sich meine weitere Schulausbildung, so daß ich erst im Jahre 1948 an der Oberrealschule in Ansbach mein Studium fortsetzen konnte, an welcher ich im Jahre 1951 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1951/52 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Erlangen, wo ich dann im Dezember 1954 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Dezember 1956 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegte.

